

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN GÉNIE ÉLECTRIQUE

PAR
ALI AKREM AMAMOU

STRATÉGIE ADAPTATIVE DE DÉMARRAGE À FROID DES VÉHICULES À PILE À
COMBUSTIBLE

OCTOBRE 2018

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN GÉNIE ÉLECTRIQUE (PH. D.)

Programme offert par l'Université du Québec à Trois-Rivières

STRATÉGIE ADAPTATIVE DE DÉMARRAGE À FROID DES VÉHICULES À PILE À COMBUSTIBLE

PAR

ALI AKREM AMAMOU

Sousso Kelouwani, directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

Robert Lanouette, président du jury

Université du Québec à Trois-Rivières

Loïc Boulon, codirecteur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

João Pedro Trovão, évaluateur externe

Université de Sherbrooke

Samir Jemei, évaluateur externe

Université de Franche-Comté

Thèse soutenue le 25 Juillet 2018

Résumé

La réaction électrochimique d'une pile à combustible produit de l'électricité, de la chaleur et de l'eau. Cette dernière, en conditions hivernales, peut geler et donc diminuer les performances énergétiques du système voire même endommager la pile à combustible. Ce problème de démarrage à froid présente un obstacle pour la commercialisation des véhicules à pile à combustible dans les pays avec des conditions climatiques froides. Le démarrage à froid est particulièrement difficile pour les applications automobiles, car il s'agit de réchauffer la pile à combustible le plus rapidement possible afin d'assurer un démarrage rapide du véhicule. L'objectif est alors d'amener rapidement la pile à combustible au-dessus de 0 °C pour que l'eau soit produite sous forme liquide et puisse être évacuée tout en gardant un taux d'humidité minimal pour favoriser la conductivité ionique nécessaire à son bon fonctionnement.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons d'abord effectué une analyse approfondie de la littérature. Cette analyse nous a permis de confirmer la possibilité de démarrer la pile à combustible avec seulement sa chaleur générée au cours de son fonctionnement. En se basant sur cette affirmation, une stratégie autonome adaptative a été développée afin de maximiser la chaleur générée par la pile au cours du démarrage à froid. La stratégie proposée présente un processus d'évacuation d'eau à l'arrêt de la pile et un processus de chauffage interne au démarrage. Le processus de chauffage au démarrage est réalisé pour obtenir les meilleures performances électriques et thermiques de la pile à combustible afin d'accélérer son démarrage avec le minimum d'énergie consommée. Néanmoins, l'état de la pile est dépendant d'une multitude de facteurs (température, humidité, dégradation, etc.) qui rendent impossible le calcul à l'avance des meilleurs paramètres qui maximisent la chaleur générée par la pile. Nous avons ainsi mis en place une méthode basée sur un algorithme adaptatif en ligne permettant de rechercher les paramètres optimaux de démarrage à froid. Cette solution présente un double avantage : (i) facilité de mise en œuvre puisque les paramètres requis par l'algorithme sont couramment disponibles auprès des fabricants ; (ii) adaptation au phénomène de dégradation de la pile. Qu'elle soit neuve ou en fin de vie, la méthode modifie automatiquement ses paramètres afin d'assurer un démarrage rapide et réussi. La stratégie proposée augmente significativement le ratio de démarrages réussis par température négative. Les méthodes classiques présentent un taux

d'échec beaucoup plus important. Les stratégies de démarrage à froid présentées dans la littérature reposent sur un ensemble de règles précalculées et connues à l'avance. Notre stratégie modifie en permanence ces règles en fonction de mesures réalisées sur le système en temps réel : elle s'adapte aux conditions actuelles du démarrage (température ambiante, humidité de l'air, état de dégradation, etc.), ce qui minimise considérablement le temps et les exigences énergétiques du démarrage à froid. La stratégie proposée peut également être mise en œuvre sur diverses technologies et divers modèles de pile à combustible sans nécessiter beaucoup d'expériences.

La stratégie a été testée dans un environnement de laboratoire (jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sur trois piles à combustible de 500 W). Dans ce cadre, elle est parfaitement fonctionnelle : 100% des démarrages réussis, durée du démarrage divisée par 2 vis-à-vis des résultats de la littérature.

Avant-propos

J'ai rêvé d'être ingénieur dès que j'étais petit. J'ai travaillé dur pour y être. Une fois ingénieur en Tunisie, j'ai voulu vivre de nouvelles expériences, j'ai rêvé de voyager et d'explorer ce monde. J'ai eu la chance de continuer mes études en France où j'ai vécu que des beaux moments pleins de bonheur, d'aventure et de belles rencontres. Suite à mon caractère explorateur, j'ai voulu continuer mon voyage d'études pour me retrouver au Canada pour un doctorat dans un domaine très intéressant. Mes premiers jours au Canada étaient très difficiles à cause du froid extrême. Je me suis posé beaucoup de questions du genre " je fais quoi ici ", "Est-ce que j'ai fait le bon choix"... Après 3 ans et demi, je suis content du choix que j'ai fait. J'ai vécu des bons moments ici au Canada. J'ai pu explorer ce beau pays où j'ai connu des gens magnifiques. Je suis très satisfait de mon parcours académique et je suis optimiste pour ma future carrière professionnelle. Le soutien de mes parents est la clé de ma réussite. Sans eux, jamais je ne serais où je suis maintenant. Mes parents sont l'air que je respire et ma motivation d'y être dans cette vie. Que Dieu les protège. Un grand merci aussi pour la femme de ma vie qui était toujours à mes côtés dans ce long voyage. Je l'ai connue à ma dernière année d'université où nos âmes sont réunies. Et nous voilà ensemble à Trois Rivières en train de finir nos études. Je veux aussi remercier mes deux sœurs qui étaient toujours là pour me soutenir. Je les aime infiniment. Je ne veux pas finir sans parler de l'endroit exceptionnel où j'ai fait mon doctorat. Bien évidemment, je parlais de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène. Cet endroit a reçu des étudiants de 20 nationalités pendant mes trois ans de doctorat. Cette diversité m'a permis de voyager dans plusieurs pays à travers des personnes exceptionnelles qui ont fait de longs voyages pour être ici. Pour finir, je tiens à adresser un grand merci pour mes deux superviseurs Souso Kelouwani et Loïc Boulon qui m'ont permis de faire mon doctorat. Je veux les remercier pour leur confiance, soutien et professionnalisme.

Table des matières

Résumé.....	iii
Avant-propos.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des tableaux.....	x
Liste des figures	xii
Nomenclature	xvii
Chapitre 1 - Introduction.....	18
1.1 L'hydrogène :.....	22
1.2 Les piles à combustible :	23
1.2.1 Les différents types de piles à combustible	24
1.2.2 Avantage des piles à combustible :.....	28
1.3 Domaine d'application.....	29
1.4 Les véhicules à pile à combustible	31
1.4.1 Défis techniques.....	34
1.5 Problématique de recherche	38
1.6 Objectif de recherche.....	39
1.7 Méthodologie de recherche	40
Chapitre 2 - État de l'art	43
2.1 Problème de démarrage à froid des PEMFCs.....	46

2.2	Les solutions proposées au démarrage et à l'arrêt de la PEMFC...	50
2.2.1	Les solutions proposées à l'arrêt de la PEMFC.....	51
2.2.2	Les solutions proposées au démarrage de la PEMFC	56
2.3	Mécanisme de contrôle et de détection	64
2.4	Les stratégies de démarrage à froid	65
2.5	Analyse et synthèse de la revue bibliographique	69
Chapitre 3 - Étude électrothermique de la PEMFC au cours du démarrage à froid..... 71		
3.1	La stratégie "Garder au chaud" ou "Chauffer au démarrage"	72
3.1.1	Description du système :	73
3.1.2	Modélisation du système :	74
3.1.3	Résultats de simulation et discussions	81
3.1.4	Conclusion de l'étude	85
3.2	La solution de chauffage potentiostatique ou galvanostatique.....	89
3.2.1	Étude paramétrique du système PEMFC	90
3.2.2	Étude comparative des solutions potentiostatique et galvanostatique	108
Chapitre 4 - Stratégie adaptative de démarrage à froid..... 117		
4.1	Processus d'identification de la puissance maximale de la PEMFC	120
4.1.1	Choix de la méthode d'identification de la puissance maximale.....	121

4.1.2	Choix du modèle semi-empirique	125
4.1.3	Choix de l'algorithme d'identification récursive	137
4.1.4	Algorithme de recherche d'extremum	143
4.2	Stratégie globale de démarrage à froid	144
4.2.1	Banc d'essai	147
4.2.2	Procédure expérimentale	153
4.2.3	Validation expérimentale du processus d'identification ..	158
4.2.4	Validation expérimentale de la stratégie adaptative proposée	178
4.2.5	Étude comparative des stratégies de démarrage à froid ...	186
4.2.6	Conclusion de l'étude	189
	Chapitre 5 - Conclusion générale et perspectives	191
	Bibliographie	198
	Annexe A : Planifications des travaux de recherche	210
	Annexe B : Communication et publications	211
	Annexe C – Les différents types de piles à combustible	248
	Annexe D : Représentation Énergétique Macroscopique	250
D.1	Représentation du système par la REM	252
D.2	Adaptation du modèle analytique à la REM	253
D.3	Commande du système de gestion thermique de la PAC	255
	Annexe E : Procédure expérimentale de l'étude électrothermique	258

E.1 Banc d'essai	258
E.2 Procédure expérimentale	260
Annexe F : Étude expérimentale pour identifier la meilleure durée de purge	263

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Les types de piles à combustible [4, 7].....	25
Tableau 1.2	Les différents domaines d'application des piles à combustible [2, 3, 6]	30
Tableau 1.3	Exigences techniques du DOE: Système pile à combustible de 80 kW (net) dédié pour le transport fonctionnant à l'hydrogène direct [4]	38
Tableau 2.1	Les paramètres critiques affectant le démarrage à froid des PEMFCs [17, 19, 46].....	49
Tableau 2.2	Comparaison des différentes solutions de purge	53
Tableau 2.3	Comparaison des différentes solutions de chauffage externes	58
Tableau 2.4	Effet des différents mécanismes de chauffage sur les performances de démarrage à froid de la PEMFC (Les conditions de fonctionnement : densité de courant = 1 A.cm ⁻² , T _{amb} = -20 °C) [17]	59
Tableau 2.5	Comparaison des différentes solutions de chauffage interne.....	63
Tableau 3.1	Propriétés thermiques de la PEMFC et les paramètres de transfert de chaleur du système	77
Tableau 3.2	Spécifications techniques de la PEMFC utilisée.....	92
Tableau 3.3	Les niveaux des différents facteurs	98
Tableau 3.4	Les tests expérimentaux	99
Tableau 3.5	Influence de la vitesse des ventilateurs sur le temps de chauffage	100
Tableau 3.6	Temps de chauffage des différentes combinaisons	101
Tableau 3.7	Les combinaisons des facteurs étudiés	103
Tableau 3.8	L'impact des différents facteurs et combinaisons sur le temps de chauffage.....	104
Tableau 3.9	Paramètres de la PEMFC à basse température.....	107
Tableau 3.10	Performances du démarrage potentiostatique et galvanostatique	113

Tableau 4.1	Comparaison des modèles de la PEMFC [144]	123
Tableau 4.2	Caractéristiques des méthodes d'identification [144].....	124
Tableau 4.3	Les modèles semi-empiriques de la PEMFC	126
Tableau 4.4	Propriétés des trois modèles [153]	131
Tableau 4.5	Plage de valeurs des paramètres à estimer dans la région d'activation [144].....	134
Tableau 4.6	Les paramètres du modèle Boulon	136
Tableau 4.7	Spécification technique de la PEMFC	148
Tableau 4.8	Les paramètres initiaux de l'algorithme	155
Tableau 4.9	Les paramètres initiaux et estimés du modèle Squadrito	165
Tableau 4.10	Les paramètres initiaux et estimés du modèle Boulon	165
Tableau 4.11	Les paramètres initiaux et estimés du modèle Amphlett....	166
Tableau 4.12	L'erreur (en %) entre les courbes mesurées et estimées	175
Tableau 4.13	Propriétés des trois modèles.....	177
Tableau 4.14	La valeur estimée et calculée de la résistance de la membrane (r)	185
Tableau C.1	Mégawatts expédiées dans le monde entier par type de pile [3]	248
Tableau C.2	Comparaison entre la PEMFC basse et haute température [7]	249
Tableau F.1	Les paramètres de l'étude expérimentale.....	263

Liste des figures

Figure 1.1	(i) piles à combustible expédiées dans le monde entier par application; (ii) Mégawatts expédiées dans le monde entier par application; (iii) Mégawatts expédiées dans le monde entier par région de fabrication [3]	21
Figure 1.2	Architecture d'une pile à combustible [9]	24
Figure 1.3	PEMFC à cathode ouverte et à cathode fermée.....	27
Figure 1.4	(i) Nombre de piles à combustible expédiées dans le monde entier par application (ii) Mégawatts expédiées dans le monde entier par application [3]	31
Figure 1.5	Architecture d'un FCEV	32
Figure 1.6	Les FCEVs commerciaux	33
Figure 1.7	Méthodologie de recherche	42
Figure 2.1	Phénomène de congélation dans une PEMFC	46
Figure 2.2	Exemple d'un démarrage échoué (chute de la tension et du courant).....	47
Figure 2.3	Les différentes solutions et stratégies de démarrage à froid.	68
Figure 3.1	Schéma général de l'architecture du système de gestion thermique de la pile à combustible.....	74
Figure 3.2	REM de la partie électrique.....	77
Figure 3.3	REM de la partie thermique	79
Figure 3.4	REM globale du système de gestion thermique de la pile à combustible.....	80
Figure 3.5	Évolution de la température de la pile après l'arrêt du véhicule ($T_{fmin} = 5\text{ °C}$).....	82
Figure 3.6	Énergie consommée par les deux stratégies à -20 °C	83
Figure 3.7	Évolution de D en fonction de T_{amb}	84
Figure 3.8	Évolution du temps de chauffage de la stratégie "Chauffer au démarrage" pour différentes T_{fc0}	85
Figure 3.9	Les différentes solutions appropriées à la stratégie "Chauffer au démarrage"	86

Figure 3.10	Les solutions de démarrage autonome pour la stratégie "Chauffer au démarrage"	87
Figure 3.11	Schéma explicatif du démarrage galvanostatique	88
Figure 3.12	Schéma explicatif du démarrage potentiostatique	88
Figure 3.13	Les facteurs et la réponse du plan d'expérience.....	90
Figure 3.14	Courbes de polarisation et de puissance de la PEMFC utilisée dans le banc d'essai à 25 °C	92
Figure 3.15	Banc d'essai	94
Figure 3.16	Interface LabVIEW	95
Figure 3.17	Diagramme de Pareto des effets effectué par le logiciel de statistiques "Minitab"	104
Figure 3.18	Droite de Henry des effets effectué par le logiciel de statistiques "Minitab"	106
Figure 3.19	Les solutions choisies pour la stratégie de démarrage autonome	108
Figure 3.20	Courbe de polarisation de la PEMFC à -20 °C avec les points de fonctionnement du démarrage potentiostatique et galvanostatique.....	110
Figure 3.21	Évolution du courant, tension et température durant le démarrage potentiostatique et galvanostatique.....	112
Figure 3.22	Démarrage Potentiostatique à -20 °C avec différentes tensions	114
Figure 3.23	Puissances électrique et thermique pour une valeur de tension donnée avec deux PEMFCs de différents niveaux de dégradation	115
Figure 3.24	Puissances électrique et thermique pour une valeur de tension donnée avec différente température de fonctionnement.....	115
Figure 3.25	La combinaison la plus viable pour démarrer la PEMFC à basse température	116
Figure 4.1	Schéma explicatif	119
Figure 4.2	Courbes de polarisation et courbe de puissance d'une PEMFC de 500 W à différentes températures (-15 °C et 5 °C).....	121
Figure 4.3	Courbe de polarisation d'une PEMFC	128

Figure 4.4	Influence des paramètres sur l'estimation de la tension de la PEMFC [135]	129
Figure 4.5	Courbes de puissance de la PEMFC estimées à 5 °C avec et sans pertes de concentration (PC).....	130
Figure 4.6	Courbes de polarisation estimées par les trois modèles (Amphlet, Larminie-Dicks et Chamberlin-.Kim) pour une PEMFC de 400 W [153].....	130
Figure 4.7	Synoptique de l'identification des paramètres de la PEMFC	138
Figure 4.8	Organigramme du processus de purge	145
Figure 4.9	Le processus de contrôle	146
Figure 4.10	Organigramme de la stratégie globale de démarrage à froid	147
Figure 4.11	Banc d'essai réel	150
Figure 4.12	Architecture du banc d'essai	151
Figure 4.13	Les interfaces utilisateurs (LabVIEW).....	152
Figure 4.14	Processus d'identification	157
Figure 4.15	Courbes de polarisation des trois PEMFCs à 25 °C	159
Figure 4.16	Courbes de puissance des trois PEMFC à 25 °C.....	159
Figure 4.17	Profil de courant appliqué au trois PEMFCs.....	160
Figure 4.18	Évolution de la tension des trois PEMFCs face au profil de courant imposé.....	161
Figure 4.19	Évolution de la température des trois PEMFCs face au profil de courant imposé.....	161
Figure 4.20	Tension de la PEMFC de 400 W, estimée avec les trois modèles.....	162
Figure 4.21	Erreur relative de la tension mesurée par rapport à la tension estimée.....	163
Figure 4.22	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 500 W à 1 °C	167
Figure 4.23	Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 500 W à 1 °C	167

Figure 4.24	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à 1 °C	168
Figure 4.25	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à 1 °C	169
Figure 4.26	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à 1 °C	170
Figure 4.27	Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à 1 °C	170
Figure 4.28	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 500 W à -13 °C	171
Figure 4.29	Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 500 W à -13 °C	171
Figure 4.30	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à -13 °C	172
Figure 4.31	Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à -13 °C	173
Figure 4.32	Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à -13 °C	174
Figure 4.33	Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à -13 °C	174
Figure 4.34	Évolution du courant des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C	178
Figure 4.35	Évolution de la tension des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C	179
Figure 4.36	Évolution de la puissance électrique des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C	179
Figure 4.37	Évolution de la puissance thermique des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C	180
Figure 4.38	Évolution de la température des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C	180
Figure 4.39	Temps de chauffage et consommation énergétique des trois PEMFCs durant le démarrage adaptatif à partir de -20 °C	182
Figure 4.40	Évolution des paramètres estimés du modèle Amphlett durant le démarrage adaptatif avec la PEMFC 400 W à partir de -20 °C	183

Figure 4.41	Évolution de la résistance estimée du modèle Amphlett durant un démarrage adaptatif avec la PEMFC 400 W à partir de -20 °C.....	184
Figure 4.42	Performances du démarrage adaptatif avec la PEMFC 400 W à partir de différentes températures initiales	185
Figure 4.43	Temps de chauffage et consommation énergétique d'un démarrage adaptatif, potentiostatique et galvanostatique avec la PEMFC 400 W à partir de -20 °C	187

Nomenclature

AFC	Alkaline fuel cell
AMFC	Alkaline Membrane fuel cell
ANOVA	Analysis Of Variance
DF	Directional Forgetting
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
EF	Exponential Forgetting
FCEV	Fuel Cell Electric Vehicle
GDL	Gas Diffusion Layer
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MPL	Micro Porous Layer
MPPT	Maximum Power Point Tracking
OCV	Potentiel de Nernst
PAC	Pile À Combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PA	Pertes d'Activation
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEM	Proton Exchange Membrane
PC	Pertes de Concentration
PO	Pertes Ohmiques
PEMFC HT	PEMFC Haute Température
PSO	Particle Swarm Optimization
REM	Représentation Énergétique macroscopique
RLS	Recursive least square
RML	Recursive Maximum Likelihood
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SMC	Structure Maximale de Commande
SVM	Support vector machine

Chapitre 1 - Introduction

1. Contexte général

L'accord de Paris sur le climat est le premier accord universel approuvé le 12 décembre 2015 et entré en vigueur le 4 novembre 2016 par l'ensemble des pays de la planète [1]. L'accord de Paris a envoyé un signal très clair que l'humanité est confrontée à un problème mondial et que nous devons déployer toutes les solutions possibles pour le résoudre [2]. Suite à cet accord, les gouvernements se penchent à nouveau sur la manière de respecter leurs engagements en matière de changement climatique ce qui a donné un nouvel élan aux solutions technologiques propres tels que l'hydrogène et les piles à combustible. Dans ce contexte, plusieurs pays ont élaboré une feuille de route sur la manière d'exploiter le potentiel de l'hydrogène et des piles à combustible qui pourraient devenir des armes importantes dans l'arsenal contre les changements climatiques et la pollution de l'air. La Chine semble maintenant beaucoup plus sérieuse au sujet des piles à combustible. Un important programme gouvernemental pour les véhicules écologiques vient d'être lancé, avec un fort soutien pour les autobus à pile à combustible en particulier [2]. L'Allemagne, toujours forte dans son soutien, a annoncé une nouvelle initiative de financement majeure pour les systèmes piles à combustible [2]. Ainsi, les États-Unis, la Californie en particulier, continuent à préparer les installations automobiles et stationnaires, et le ministère de l'énergie semble vouloir financer des activités de développement de marché en plus de la recherche et développement [3]. La Corée du sud semble avoir d'ambitieux projets de conversion des bus au gaz naturel en bus à piles à hydrogène, et le financement japonais reste l'un des plus élevés au monde [4]. Dans d'autres pays, l'Inde a élaboré une feuille de route sur l'hydrogène, tout comme le Royaume-Uni et la France, en examinant la possibilité d'agir à court terme [2]. On finira avec le Canada qui encourage la recherche et développement dans le domaine de l'hydrogène et des piles à

combustible [5]. L'Association canadienne de l'hydrogène et des piles à combustible représente la majorité des intervenants du secteur canadien de l'hydrogène et des piles à combustible [5]. Le champ d'activité de ses membres couvre la plupart des technologies, des composants, des activités d'approvisionnement et d'intégration de systèmes, des systèmes de distribution, des dispositifs de stockage du combustible ainsi que des études techniques et des services financiers au sein de l'industrie [5]. Concernant les entreprises de pile à combustible, Ballard et Hydrogenics ont réalisé un bon chiffre d'affaire en 2016 et ils ont annoncé publiquement leur partenariat avec Nissan [2]. SymbioFCCell a attiré des investissements du géant français de l'énergie Engie, et Bloom Energy a annoncé des plans pour une introduction en bourse [2]. La Chine a obtenu sa première société d'énergie d'hydrogène introduit en bourse: Beijing SinoHytec. Doosan est de retour dans le jeu avec beaucoup plus d'expéditions que l'année précédente [2]. Les sociétés de piles à combustible continuent de lutter pour la rentabilité, même si la croissance globale des expéditions continue de signaler une croissance positive du marché [3]. Pour les piles à combustible et l'hydrogène, 2016 a été une année positive sur de nombreux fronts [3]. Les piles à combustible et l'hydrogène ont continué à se développer sur les marchés existants et ont pénétré dans de nouveaux domaines. En 2016, environ 62 000 systèmes de piles à combustible ont été expédiés dans le monde, en légère hausse par rapport à 2015 (60 000) et 2014 (50 000) [3, 6]. Par contre, la puissance délivrée a fortement augmenté pour atteindre 500 MW en 2016 contre 300 MW en 2015 et 180 MW en 2014 [3, 6] (Figure 1.1).

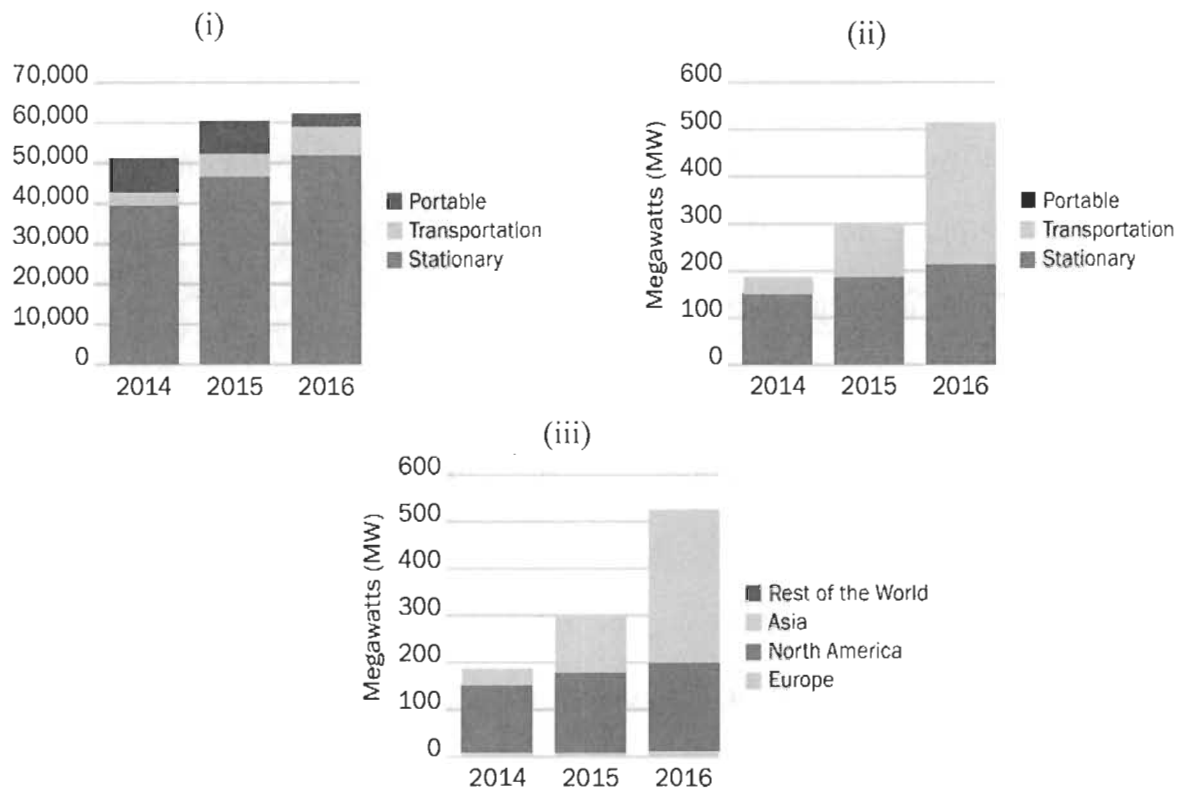


Figure 1.1 (i) piles à combustible expédiées dans le monde entier par application; (ii) Mégawatts expédiés dans le monde entier par application; (iii) Mégawatts expédiés dans le monde entier par région de fabrication [3]

L'intérêt des différents entreprises et gouvernements à la technologie des piles à hydrogène s'explique en partie par ces différents avantages et son large champ d'application. Les piles à combustible peuvent varier de minuscules appareils produisant seulement quelques watt d'électricité, jusqu'à de grandes centrales produisant des mégawatts. Toutes les piles à combustible sont basées sur une conception centrale utilisant deux électrodes séparées par un électrolyte solide ou liquide qui transporte des particules chargées électriquement entre elles [7]. Il existe plusieurs types de piles à combustible que nous allons présenter par la suite, ainsi que leurs domaines d'application et leurs défis techniques. Avant de s'attaquer aux piles à combustible, il est important de se familiariser avec l'hydrogène et de connaître ses différentes applications.

1.1 L'hydrogène :

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers. Il est principalement utilisé pour le raffinage du pétrole, le traitement chimique, la fabrication de matériel électronique, l'affinage des métaux et la transformation des aliments [5].

Comme on doit produire l'hydrogène, il ne s'agit pas d'une source d'énergie au même titre que le soleil, le vent, l'eau ou le charbon [5]. L'hydrogène est essentiellement produit par reformage du méthane à la vapeur, généralement dans l'industrie pétrolière [5]. Ce procédé utilise des hydrocarbures et génère des émissions. Il est aussi possible de produire de l'hydrogène en utilisant des sources d'électricité sans émissions, par exemple l'énergie hydraulique, éolienne, solaire ou nucléaire, généralement par électrolyse, procédé où l'électricité décompose l'eau pour obtenir ses éléments constitutifs [5]. Une quantité d'hydrogène relativement importante est aussi générée en tant que sous-produit de procédés industriels, par exemple la fabrication de chlore [5]. Que l'on ait recours à l'électrolyse ou à la valorisation des résidus, la production d'hydrogène n'émet pas de dioxyde de carbone, de particules, ni de soufre [5].

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique comporte plusieurs avantages [5]:

- L'hydrogène peut remplacer les combustibles fossiles.
- Les modes de production et d'utilisation de l'hydrogène peuvent aider à améliorer la qualité de l'air et à réduire les émissions de gaz à effet de serre.
- L'hydrogène permet de créer de nouveaux débouchés. Dans de nombreux pays, il peut accroître la fiabilité et l'autonomie énergétiques.
- Le stockage de grandes quantités d'énergie sur de longues périodes est faisable

L'hydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé ou de liquide ou encore dans un composé chimique [5]. Il est alors transporté par pipeline ou par la route dans des bouteilles, sur des remorques porte-tubes ou dans des camions-citernes réfrigérés [5].

1.2 Les piles à combustible :

Il existe plusieurs types de piles à combustible, mais elles sont toutes basées sur un design central [7]. Une unité de pile à combustible est composée d'un certain nombre de cellules. Chaque cellule comporte deux électrodes, l'une positive appelée cathode et l'autre négative appelée anode [8]. La pile à combustible produit de l'électricité grâce à la réaction d'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réaction de réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air (Figure 1.2) [8]. Chaque pile à combustible possède aussi un électrolyte solide ou liquide, qui transporte les ions d'une électrode à l'autre, et un catalyseur qui accélère les réactions au niveau des électrodes (Figure 1.2) [7]. L'électrolyte joue un rôle clé, car il ne doit laisser passer que les ions appropriés entre les électrodes [7]. Si des électrons libres ou d'autres substances circulent à travers l'électrolyte, ils perturbent la réaction chimique et diminuent l'efficacité de la cellule [7].

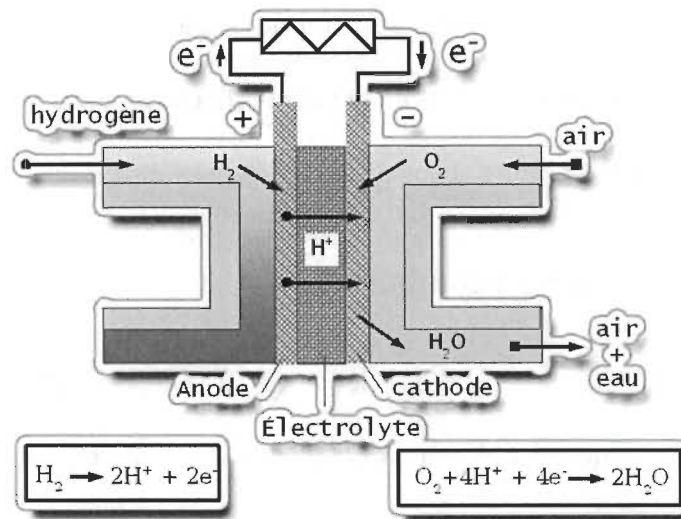


Figure 1.2 Architecture d'une pile à combustible [9]

Contrairement aux batteries, une pile à combustible génère de l'électricité en continu tant qu'elle est alimentée par une source d'hydrogène et une source d'oxygène [6]. La source d'hydrogène est généralement désignée sous le nom de combustible, ce qui donne son nom à la pile à combustible, bien qu'il n'y ait pas de combustion [3]. L'oxydation de l'hydrogène se fait plutôt électro-chimiquement de manière efficace. Pendant l'oxydation, les atomes d'hydrogène réagissent avec les atomes d'oxygène pour former de l'eau et générer de la chaleur [6]. Dans ce processus, les électrons sont libérés et circulent dans un circuit externe sous forme de courant électrique.

1.2.1 Les différents types de piles à combustible

De nombreux types de piles à combustible sont actuellement utilisés dans une large gamme d'applications, classées principalement selon le type d'électrolyte utilisé (à l'exception des piles à méthanol directes qui sont nommées pour leur capacité à utiliser le méthanol comme carburant). Celles-ci comprennent les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC), les piles à combustible au méthanol direct

(DMFC) et les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) à basse et haute température [3] . Chaque type de pile à combustible a également ses propres caractéristiques opérationnelles, offrant des avantages pour des applications particulières (Tableau 1.1). Cela fait des piles à combustible une technologie très polyvalente.

Tableau 1.1 Les types de piles à combustible [4, 7]

Type	Température	Applications	Caractéristiques
	Électrolyte /Transporteur de charge		
PEMFC	<100 °C	Transport, Charge portable, Génération distribuée, Alimentation de secours, Véhicules spécialisés	-Électrodes à base de métaux précieux -Fonctionne avec de l'hydrogène pur
	Perfluorosulfonic acid / H ⁺		
DMFC	60 °C < T <100 °C	Applications avec consommation électrique modeste (appareils électroniques mobiles, chargeur, etc)	-Densité énergétique relativement élevée -Le méthanol n'est pas coûteux
	Perfluorosulfonic acid / H ⁺		
AFC/AMFC	<100 °C	Militaire, Espace, Alimentation de secours, Transport	- Des réactions chimiques rapides - Des rendements relativement élevés, atteignant 60%
	aqueous KOH, alkaline polymer/ OH ⁻		
PAFC	150–200 °C	Génération distribuée,	- Si la chaleur est réutilisée, l'efficacité énergétique des PAFCs peut atteindre 80%
	H ₃ PO ₄ , Polymer/H ₃ PO ₄ , H ⁺		
MCFC	600–700 °C	Utilité électrique, Génération distribuée	- Les hautes températures améliorent la cinétique de la réaction ce qui élimine le besoin d'un catalyseur à base de métal noble - Une température plus élevée rend la cellule moins sensible à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone
	(Li,K,Na) ₂ CO ₃ / CO ₃ ²⁻ Ytria–Stabilized Zirconia (Zr. _{0.92} Y. _{0.08} O ₂) / O ²⁻		

Tableau 1.1 (Suite)

Type	Température	Applications	Caractéristiques
	Électrolyte /Transporteur de charge		
SOFC	800 °C – 1 000 °C	Utilité électrique, Génération distribuée, APU	<ul style="list-style-type: none"> - Haute température, la plus élevée de tous les piles - Des rendements de plus de 60% (peuvent atteindre 80% si la chaleur est réutilisée) - Les hautes températures améliorent la cinétique de la réaction ce qui élimine le besoin d'un catalyseur à base de métal noble - Elles doivent être construites avec des matériaux robustes et résistants à la chaleur et doivent être blindées pour éviter la perte de chaleur

Parmi les différents types de pile à combustible, on s'intéresse aux PEMFCs qui fonctionnent à des températures relativement basses et peuvent adapter la puissance électrique pour répondre aux exigences d'alimentation dynamique [7]. En raison de l'utilisation d'électrodes à base de métaux précieux, ces cellules doivent fonctionner avec de l'hydrogène pur. Les PEMFCs sont adaptées pour les applications qui nécessitent des temps de démarrage rapide et des démarrages et arrêts fréquents. Grâce à ces propriétés, les PEMFCs sont actuellement la technologie de pointe pour les véhicules légers et les véhicules de manutention, et dans une moindre mesure pour les applications stationnaires [7]. La PEMFC est la technologie la plus utilisée pendant les 6 dernières années. L'énergie fournie par les PEMFCs pour les différentes applications est d'environ 311.2 MW en 2016 face à 0.2 MW

pour la DMFC, 46.6 MW pour la PAFC, 53.7 MW pour la SOFC, 66.9 MW pour la MCFC et 0 MW pour la AFC (annexe C).

Les différentes géométries de PEMFCs :

Il existe deux géométries différentes de PEMFC : cathode ouverte et cathode fermée. Dans la conception de cathode ouverte, appelée aussi PEMFC atmosphérique, la cathode est équipée de ventilateurs pour fournir de l'air à la PEMFC. L'air permet aussi de refroidir la PEMFC en cas de surchauffe et d'humidifier la membrane. Pour la conception de cathode fermée, l'oxygène est fourni à la cathode à travers des canaux d'air comprimé. La conception des PEMFCs à cathode fermée est plus compliquée à mettre en place puisqu'elle nécessite une installation d'air comprimé ou un réservoir d'oxygène. De même, ce type de conception nécessite un circuit de refroidissement extérieur afin de refroidir la PEMFC en cas de surchauffe. Les PEMFCs à cathode fermée exigent aussi un système d'humidification afin d'assurer l'hydratation de la membrane au cours du fonctionnement de la pile.

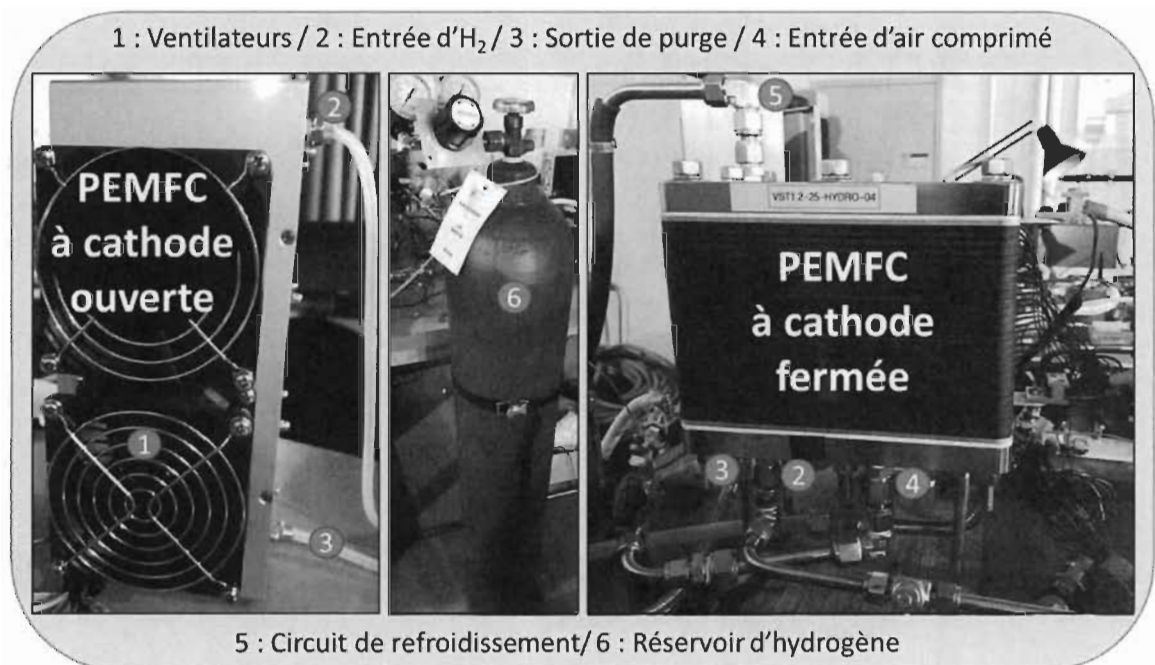


Figure 1.3 PEMFC à cathode ouverte et à cathode fermée

Il existe aussi une variante de la PEMFC qui fonctionne à des températures élevées. Elle est appelée PEMFC Haute Température (PEMFC HT). Plus de détails sur les PEMFC HT sont présentés en annexe C.

1.2.2 Avantages des piles à combustible :

Les piles à combustible présentent divers avantages par rapport aux sources d'énergie classiques, telles que les moteurs à combustion interne ou les batteries. Bien que certaines caractéristiques des piles à combustible ne soient valables que pour certaines applications, la plupart des avantages présentés ci-dessous sont plus généraux [4, 7, 8, 10].

- Les piles à combustible peuvent réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre causées par la combustion des combustibles fossiles.
- Si l'hydrogène est obtenu par l'électrolyse ou par la valorisation des résidus, il entraîne une réduction de 100% des émissions de gaz à effet de serre du puits à la roue par rapport au moteur à essence à combustion interne.
- Les piles à combustible n'ont pas besoin de combustibles conventionnels tels que le pétrole ou le gaz et peuvent donc réduire la dépendance économique vis-à-vis des pays exportateurs de pétrole, créant ainsi une plus grande sécurité énergétique pour les pays importateurs.
- La maintenance des piles à combustible est simple, car il y a peu de pièces mobiles dans le système.
- Les piles à combustible ont un rendement plus élevé que les moteurs diesel ou à gaz (jusqu'à 60%).

- La plupart des piles à combustible fonctionnent silencieusement par rapport aux moteurs à combustion interne. Elles sont donc bien adaptées à une utilisation dans des bâtiments tels que les hôpitaux.
- Les piles à combustible à basse température (PEMFC, DMFC) ont une faible transmission de chaleur ce qui les rend idéales pour les applications militaires.
- Les piles à combustible à température élevée produisent une chaleur de haute qualité de sorte qu'elles sont bien adaptées aux applications de cogénération (telles que la chaleur et l'énergie combinées pour une utilisation résidentielle).
- L'utilisation de piles à combustible stationnaires pour générer de la puissance au point d'utilisation permet d'obtenir un réseau électrique décentralisé potentiellement plus stable.
- Le temps de fonctionnement est beaucoup plus long qu'avec les batteries, car une pile à combustible peut fonctionner indéfiniment, à condition qu'elle soit alimentée par une source d'hydrogène et une source d'oxygène.

1.3 Domaine d'application

En raison de leur large applicabilité et de leurs divers avantages, les piles à combustible peuvent relever des défis critiques dans trois marchés : la puissance stationnaire, le transport et l'alimentation portable, définis comme suit.

Tableau 1.2 Les différents domaines d'application des piles à combustible [2, 3, 6]

Type d'application	Portable	Stationnaire	Transport
Définition	Les piles à combustible qui ne sont pas installées de façon permanente ou les piles à combustible dans un appareil portable.	Les piles à combustible sont utilisées à un emplacement fixe pour l'alimentation principale, l'alimentation de secours ou la production combinée de chaleur et d'électricité	Unités qui fournissent une puissance de propulsion ou une extension à un véhicule
Plage de puissance	1 W - 20 kW	0.5 kW - 400 kW	1 kW - 100 kW
Technologie utilisée	PEMFC DMFC	PEMFC , MCFC AFC , SOFC PAFC	PEMFC DMFC
Exemples	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Unités d'alimentation auxiliaire pour les camping-cars, les bateaux ...) ▪ Applications militaires (puissance portative portée par un soldat, génératrices montées sur châssis) ▪ Produits portables (torches, chargeurs de batterie), petits appareils électroniques personnels (lecteur mp3, caméras) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La production stationnaire combinée de chaleur et d'électricité (cogénération) ▪ Microcogénération stationnaire ▪ Alimentations sans interruption (UPS) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Véhicules électriques à pile à combustible (FCEV) ▪ Véhicules de manutention ▪ Camions, bus et véhicules spécialisés ▪ Les groupes auxiliaires de puissance pour véhicules hors route

Parmi ces domaines d'application, on s'intéresse au domaine de transport qui présente environ 300 MW de l'énergie délivrés par les systèmes piles à combustible en 2016 face à 220

MW pour les applications stationnaires et 0.3 MW pour les applications portables (Figure 1.4) [3].

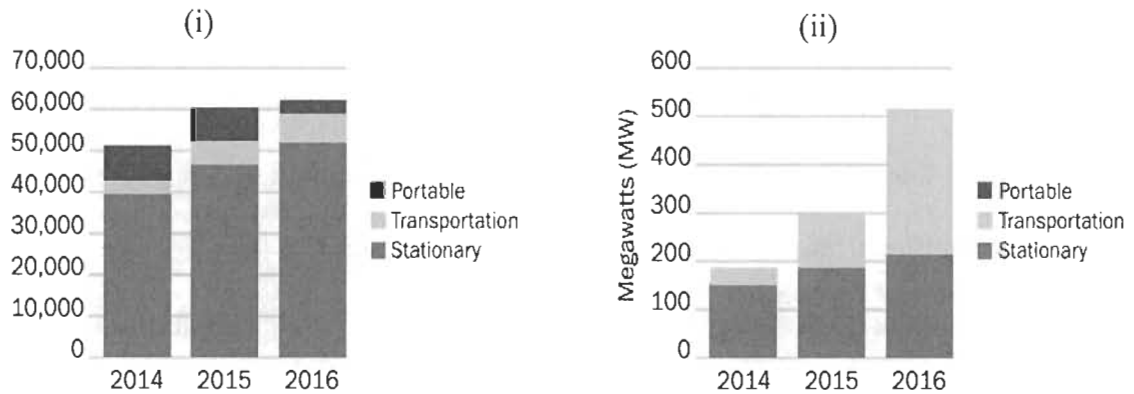


Figure 1.4 (i) Nombre de piles à combustible expédiées dans le monde entier par application (ii) Mégawatts expédiés dans le monde entier par application [3]

La plus forte augmentation - presque trois fois - en MW est survenue dans le secteur des transports. Cette croissance peut être attribuée à l'introduction et à l'expansion des véhicules légers à pile à combustible du Japon et de la Corée de sud vers de nouvelles régions du monde. Il y avait aussi l'inclusion du véhicule à pile à combustible de Honda sur le marché. D'autres applications de transport telles que les bus et la manutention ont également contribué à l'augmentation du MW expédié [6]. En 2016, la Chine est devenue l'un des principaux clients des autobus à pile à combustible, avec plus de 30 unités déployées ou commandées tout au long de l'année, avec un grand potentiel pour augmenter ce chiffre [3]. Dans la suite, on va s'intéresser au véhicule à pile à combustible, ainsi que leurs défis techniques ce qui va nous ramener à la problématique de recherche de la thèse.

1.4 Les véhicules à pile à combustible

Le transport est un système complexe composé de véhicules légers, moyens et lourds, de véhicules de manutention et de véhicule de transport ferroviaire, maritime et aérien utilisés

pour le transport personnel, le transport des marchandises, la construction, l'agriculture et l'exploitation minière ainsi que les infrastructures associées [8]. Le transport fournit des services essentiels à l'économie, mais produit également des impacts négatifs importants, notamment les coûts économiques, la dépendance au pétrole et les impacts environnementaux sur la qualité de l'air [6, 8]. Un large éventail de technologies à divers stades de développement scientifique et technologique offre la possibilité d'atténuer ces impacts. Parmi ces technologies, on s'intéresse aux véhicules électriques à pile à combustible (FCEV) qui utilisent les piles à combustible de types PEMFC pour fournir de l'électricité à un moteur électrique. La Figure 1.5 présente l'architecture d'un FCEV.

Véhicule à pile à hydrogène

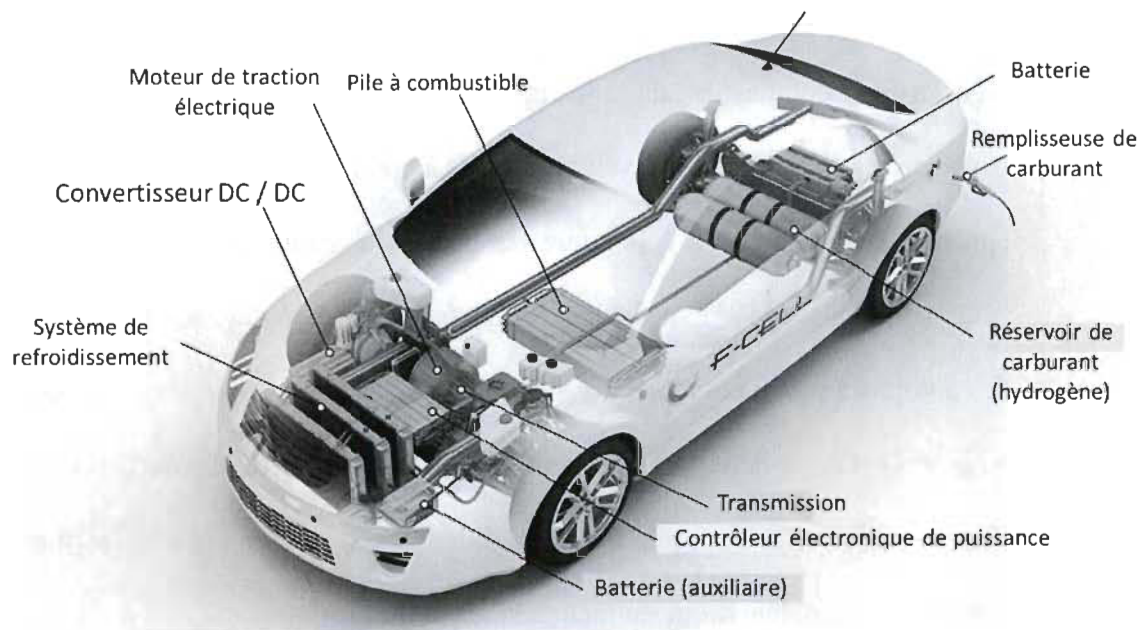


Figure 1.5 Architecture d'un FCEV

Les FCEVs peuvent être ravitaillés en quelques minutes, peuvent être utilisés pour un large éventail de véhicules de différentes tailles et de différentes exigences de performance, et peuvent atteindre une autonomie de plus de 500 km [8]. En outre, les FCEVs diminuent la

dépendance au pétrole et offrent d'importantes réductions potentielles de gaz à effet de serre, surtout lorsqu'ils sont alimentés avec de l'hydrogène obtenu par l'électrolyse ou par la valorisation des résidus [11]. Les FCEVs ont suscité l'enthousiasme des constructeurs automobiles qui ont livré des FCEVs à des clients dans des endroits choisis dans le monde et ont dévoilé de nouveaux modèles FCEV et des stratégies d'introduction sur le marché. Un développement majeur a été l'introduction du troisième FCEV commercial, le Honda Clarity Fuel Cell doté, selon le constructeur, d'une autonomie de 700 km [3]. Le Honda Clarity se joint aux deux autres FCEVs commerciaux, la Toyota Mirai et la Hyundai ix35, qui ont vendu ou loué cumulativement 4 000 voitures jusqu'à la fin de 2016 (Figure 1.6) [3].



Figure 1.6 Les FCEVs commerciaux

Hyundai aura son nouveau FCEV en 2018, et la filiale Kia travaille sur un autre modèle [2]. Audi a montré sa H-tron Quattro au salon de Détroit, Ford pourrait avoir un FCEV en 2018 et BMW a réitéré ses plans pour ne lancer un FCEV que dans la prochaine décennie [2]. GM, qui a construit la toute première camionnette à pile à combustible en 1966, reste timide quant à son calendrier. GM a cependant été active dans le domaine militaire [4]. À titre d'exemple, Chevrolet, une division de la compagnie GM, produit un FCEV militaire appelé Colorado ZH₂ [4]. Le prix de la FCEV la plus inattendue est allée à Nissan, qui a annoncé un système SOFC bioéthanol Ceres Power dans un véhicule e-Bio pour le tester au Brésil [2]. Toyota et Hyundai ont également discuté de leurs modèles FCEV de prochaine génération,

dont l'introduction est prévue pour 2018 (Hyundai) et 2020 (Toyota) [3]. Les acteurs non traditionnels vont de l'avant aussi: Symbio FCell devrait augmenter ses livraisons de fourgonnettes RENAULT Kangoo ZE-H2 tandis que Riversimple a l'intention de construire et de tester une série de ses voitures Rasa [2]. Bien que la production de FCEV léger soit actuellement limitée, elle devrait augmenter au cours des prochaines années avec la croissance de l'infrastructure de production d'hydrogène. Concernant les infrastructures d'hydrogène, elles ont poursuivi leur croissance en 2016, avec 92 nouvelles stations de ravitaillement en hydrogène ouvertes dans le monde [3].

1.4.1 Défis techniques

La technologie des véhicules à pile à combustible a évolué pour atteindre la phase de commercialisation. Néanmoins, des progrès supplémentaires sont nécessaires pour fournir un moyen de transport rentable, omniprésent et fiable. Une pénétration significative du marché prend du temps, d'énormes quantités d'argent et surtout beaucoup de recherche et développement pour répondre aux questions suivantes :

- **Coût :** Selon les estimations de 2015, le coût d'un système PEMFC de 80 kW fonctionnant à l'hydrogène direct est de 53 \$ / kW (Tableau 1.3) [4]. Le coût des systèmes pile à combustible doit être réduit avant de pouvoir être compétitif avec les technologies de véhicules classiques (moteurs à combustion interne à essence) [8]. L'objectif de coût selon le Département de l'Énergie Américain (DOE) pour 2020 est de 40 \$ / kW, ce qui est considéré comme le point à partir duquel les véhicules à pile à combustible seraient compétitifs sur la base du coût avec les technologies concurrentes existantes et futures (Tableau 1.3) [4]. La compétitivité à long terme

nécessite une réduction des coûts supplémentaires jusqu'à 30 \$ / kW, ce qui représente l'objectif ultime (Tableau 1.3) [4]. Pour surmonter la barrière des coûts, il faut diminuer les coûts des composants tels que les catalyseurs, la membrane, ainsi que le processus de fabrication [8].

- **Performance :** Une performance plus élevée permet la production de puissance à une plus grande efficacité à partir d'un système de piles à combustible plus petit, entraînant directement des réductions de coûts et une économie de carburant [4]. Pour y arriver, il faut surmonter les obstacles suivants [3, 4, 8]:
 - Utilisation sous-optimale des catalyseurs actuels à base de platine
 - Faible performance des catalyseurs et des électrodes actuels, qui nécessitent un fonctionnement sous pression pour atteindre une puissance de sortie suffisante
 - Faible performance des membranes dans les conditions froides, chaudes et sèches
 - Le rendement du système de pile à combustible devrait augmenter pour atteindre 65% en 2020 (la cible ultime est de 70%) (Tableau 1.3).
- **Durabilité :** Selon les estimations de 2015, la durabilité d'un système PEMFC de 80 kW fonctionnant à l'hydrogène direct est de 3 900 heures avant une dégradation de 10% (Tableau 1.3) [4]. Le DOE vise une durabilité de 5 000 heures en 2020 avec moins de 10% de perte de performance (Tableau 1.3). La compétitivité à long terme nécessite une durabilité de 8 000 heures, ce qui représente l'objectif ultime (Tableau 1.3) [4]. Les principales causes de dégradation des piles à combustible comprennent la perte de la surface catalytique et la détérioration des membranes [12].

- **Stockage de l'hydrogène :** Le stockage d'hydrogène à bord doit offrir une autonomie de plus de 500 Km au coût de 8 \$ / kWh ou moins, sans réduire les performances ou l'espace intérieur [8].
- **La gestion de l'air, de la chaleur et de l'eau** sont également des obstacles à la commercialisation des piles à combustible dans les applications de transport. La gestion de l'air pour les systèmes de piles à combustible est un défi parce que les technologies de compresseurs d'aujourd'hui ne sont pas optimisées pour les applications de pile à combustible automobile. En outre, la gestion thermique et la gestion de l'eau pour le système de pile à combustible nécessitent des améliorations. La gestion de l'air, de la chaleur et de l'eau nécessitent parfois de grands échangeurs de chaleur, des compresseurs et des humidificateurs qui augmentent le coût et la complexité du système et utilisent une partie de la puissance produite, réduisant ainsi l'efficacité globale du système [4].
- **Démarrage à froid :** Les systèmes de pile à combustible automobile doivent démarrer rapidement à partir de n'importe quelle condition ambiante avec une consommation de carburant minimale. Pour les applications automobiles, les piles à combustible doivent être conçues pour résister aux perturbations thermiques. Des stratégies pour optimiser le temps de démarrage et l'énergie consommée sont nécessaires. Les exigences de démarrage à froid des véhicules à pile à combustible ont été fixées par plusieurs pays et organismes. Par exemple, aux États-Unis, le dernier objectif a été fixé par le DOE en 2016, qui réclame d'ici 2020, un démarrage rapide d'un véhicule à PEMFC en moins de 30 s avec moins de 5 MJ d'énergie pour une température ambiante de -20 °C [4]. Le DOE exige également un démarrage réussi sans source de chauffage externe à

-20 °C [4]. En outre, l'Union européenne cherche à atteindre un démarrage à froid à -25 °C et de maintenir une bonne conductivité protonique à basse température (plus de 10 mS.cm⁻¹ à -20 °C) [13]. General Motors a également pour objectif de réaliser un démarrage sans assistance externe à -30 °C [13]. Toyota a commercialisé un des premiers véhicules à PEMFC (la Toyota MIRAI) en 2015, et l'une des grandes questions techniques abordées par Toyota sur plusieurs années est le démarrage à froid à -30 °C.

Les véhicules électriques et hybrides fonctionnant avec une PEMFC prennent de plus en plus d'ampleur dans le secteur d'automobile. L'intérêt pour ce type de véhicules est croissant en raison de ces nombreux atouts (écologique, rendement et autonomie élevée et temps de recharge rapide). Cependant, la pénétration du marché et la viabilité économique de cette technologie dépendent des avancées réalisées afin de combler certaines lacunes telles que la durée de vie réduite, le coût élevé et le problème de démarrage dans les pays avec des conditions climatiques froides. Parmi ces lacunes, nous nous intéressons au problème de démarrage à froid des FCEVs. Les PEMFCs sont sensibles à la température, se traduisant à basse température par le problème de démarrage et une diminution de ces performances. Le problème de démarrage à froid des véhicules à pile à combustible nous ramène à la problématique de recherche de la thèse présentée dans la suite.

Tableau 1.3 Exigences techniques du DOE: Système pile à combustible de 80 kW (net) dédié pour le transport fonctionnant à l'hydrogène direct [4]

Les exigences techniques ont été élaborées avec l'aide du Partenariat américain DRIVE, qui regroupe des entreprises du secteur de l'automobile et de l'énergie				
Caractéristique	Unité	Statut 2015	Objectif 2020	Objectif ultime
Rendement énergétique maximal	%	60	65	70
Densité de puissance	W. L ⁻¹	640	650	850
Puissance spécifique	W. Kg ⁻¹	659	650	650
Coût	\$. kW _{net} ⁻¹	53	40	30
Temps de démarrage à froid (jusqu'à 50% de la puissance nominale)				
À partir de -20 °C	seconds	-	30	30
À partir de + 20 °C	seconds	< 10	5	5
Énergie de démarrage et d'arrêt				
À partir de -20 °C	MJ	7.5	5	5
À partir de + 20 °C	MJ	-	1	1
Durabilité dans un cycle de conduite automobile	heures	3 900	5 000	8 000
Durabilité en fonction des cycles de Démarrage / arrêt	cycles	-	5 000	5 000
Démarrage à froid assisté	°C	-	-40	-40
Démarrage à froid non assisté	°C	-30	-30	-30

1.5 Problématique de recherche

La PEMFC est un dispositif électrochimique qui délivre de l'électricité en dégageant de la chaleur et de l'eau. Si la température de la pile est inférieure à 0 °C, l'eau produite au niveau de la couche catalytique gèle, ce qui peut bloquer le passage de l'oxygène côté cathode au démarrage de la PEMFC. L'eau absorbée par la membrane gèle aussi ralentissant ainsi les réactions électrochimiques de la PEMFC au démarrage. Ces phénomènes causent une chute

de la tension de la PEMFC ce qui échoue le démarrage à froid et accélère la dégradation de la PEMFC [14-16]. Plusieurs chercheurs ont constaté que le phénomène de gel dans la PEMFC cause des dommages au niveau de la membrane ce qui provoque une diminution de la réaction d'oxydation cathodique et la puissance maximale de la pile [14-16]. Le problème de démarrage à froid sera présenté avec plus de détails dans le prochain chapitre, ainsi que les solutions et les stratégies proposées dans la littérature.

1.6 Objectif de recherche

L'objectif défini pour la thèse est le développement d'une stratégie de démarrage à froid des PEMFCs. La stratégie de démarrage à froid proposée doit viser la réduction des dépenses énergétiques et l'optimisation du temps de démarrage en réduisant la dégradation de la PEMFC.

L'objectif sera atteint à travers les sous-objectifs suivants :

- Compréhension du problème de démarrage à froid des PEMFCs
- Exploration des stratégies existantes de démarrage à froid des PEMFCs
- Identification des paramètres de la PEMFC qui influencent les performances de démarrage à froid
- Conception d'une stratégie de démarrage à froid des PEMFCs focalisée sur la réduction des dépenses énergétiques et l'optimisation du temps de démarrage en réduisant la dégradation de la PEMFC

1.7 Méthodologie de recherche

Les travaux de recherche menés au cours de la thèse visent à résoudre le problème de démarrage des PEMFCs à basse température. Ce problème de démarrage à froid a déjà eu l'attention de plusieurs chercheurs de sorte que plusieurs articles scientifiques et brevets ont été publiés. Par conséquent, une étude bibliographique sur les problèmes de démarrage à froid des PEMFCs est nécessaire. Cette étape permettra de mieux définir la problématique de recherche et d'avoir une meilleure compréhension du sujet.

En deuxième lieu, une étude bibliographique approfondie sur les solutions et les stratégies de démarrage à froid sera effectuée. Cette étude bibliographique permettra de distinguer deux types de stratégies de démarrage à froid des PEMFCs : (i) "Garder au chaud" et (ii) "Chauffer au démarrage". Les deux stratégies exigent une source de chauffage pour chauffer la PEMFC à basse température. Les solutions de chauffage proposées sont généralement divisées en deux catégories : (i) chauffage externe et (ii) chauffage interne. Le chauffage externe utilise des sources de chauffage externe à la PEMFC telles que les ventilateurs d'air chaud et les éléments chauffants. Le chauffage interne se base sur la chaleur générée par la réaction exothermique de la PEMFC au cours de son fonctionnement. Le DOE encourage ces dernières années l'utilisation des solutions de chauffage interne pour diminuer le coût du démarrage à froid des PEMFCs (Tableau 1.3).

Après avoir classifié les stratégies et les solutions de démarrage à froid, une étude comparative entre les stratégies "Garder au chaud" et "Chauffer au démarrage" sera réalisée en simulation. Une fois la stratégie la plus adaptée au problème de démarrage à froid des PEMFCs est sélectionnée, on présentera une deuxième étude comparative entre les solutions de chauffage les plus avantageuses en termes d'exigences énergétiques et temps de chauffage.

Cette deuxième étude comparative sera basée sur une étude expérimentale permettant d'explorer la capacité des solutions de chauffage à faire démarrer la PEMFC à basse température. Le banc d'essai qui sera conçu pour cette étude sera aussi utilisé pour effectuer une étude paramétrique permettant d'identifier les paramètres de la PEMFC qui influent les performances de démarrage à froid.

L'étude bibliographique ainsi que les études comparatives et paramétriques nous permettront d'explorer les différentes solutions de démarrage à froid ainsi que leurs capacités à démarrer la PEMFC à basse température. En outre, ces études permettront de se positionner par rapport aux solutions existantes afin de proposer une stratégie de démarrage à froid focalisée sur la réduction des dépenses énergétiques et l'optimisation du temps de démarrage tout en réduisant la dégradation de la PEMFC. La stratégie proposée sera validée expérimentalement sur un banc d'essai développé à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH). Les échéanciers des différentes étapes sont présentés dans l'annexe A. La méthodologie de recherche est résumée par la figure suivante.

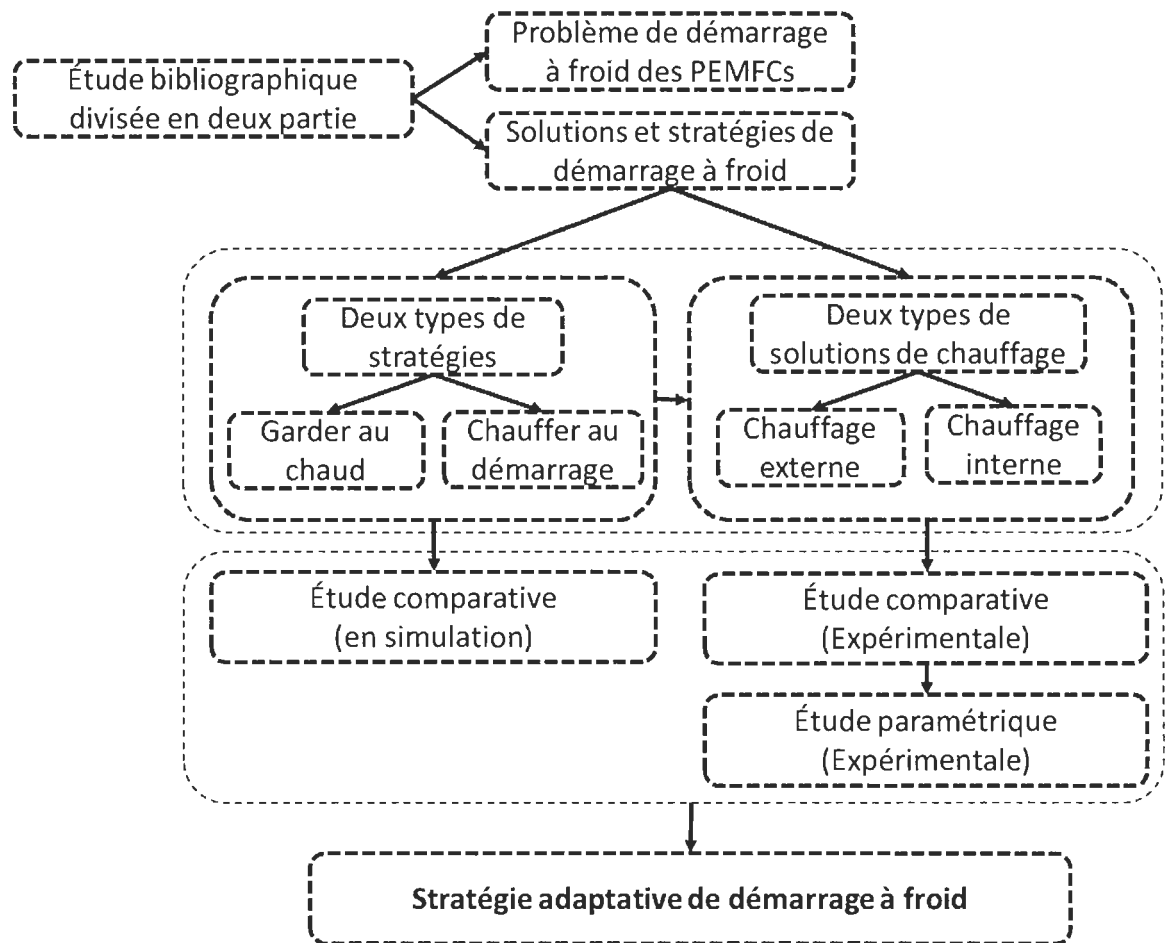


Figure 1.7 Méthodologie de recherche

Chapitre 2 - État de l'art

La compréhension détaillée des mécanismes de démarrage à froid et les solutions opérationnelles connexes sont le principal intérêt de nombreuses études. Dans ce contexte, on distingue deux types de travaux. Des travaux de modélisation de la PEMFC permettant de mieux comprendre le comportement de la PEMFC à basse température et des travaux qui proposent des solutions opérationnelles de démarrage à froid.

Les travaux de modélisation de la PEMFC s'intéressent à modéliser les phénomènes physiques complexes tels que le transport d'eau dans la PEMFC, la formation de la glace dans la couche catalytique cathodique, les réactions électrochimiques, les échanges thermiques de la PEMFC et plusieurs autres phénomènes [13, 17-27]. L'interaction entre ces différents domaines physiques pousse les chercheurs à se baser sur différentes hypothèses dépendantes de l'utilisation du modèle. Ces modèles permettent de simuler le comportement non linéaire de la PEMFC et l'évolution dynamique de ces paramètres tout au long du démarrage. Ces modèles sont généralement conçus pour comprendre les mécanismes de démarrage à froid et pour identifier les paramètres qui influent le démarrage à froid de la PEMFC. Les modèles de PEMFC à basse température présentent le comportement électrothermique de la PEMFC avec différents niveaux de précision puisqu'ils se basent sur plusieurs hypothèses et ne prennent pas en considération la dégradation de la PEMFC qui est un facteur difficile à modéliser et qui influe considérablement les performances de la PEMFC [13, 17-27].

Le deuxième type de travaux s'intéresse aux problèmes et aux solutions opérationnelles de démarrage à froid des PEMFCs. Dans un effort pour améliorer le démarrage à froid des systèmes PEMFCs pour les applications automobiles, des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement des solutions d'évacuation d'eau (solutions de purge) et l'amélioration des systèmes de production et gestion de la chaleur dans les PEMFCs. En outre, diverses

stratégies de démarrage à froid ont été développées et présentées par un nombre considérable d'articles et de brevets. Suite aux objectifs définis pour ce doctorat, nous avons concentré notre recherche bibliographique sur les problèmes et les solutions opérationnelles de démarrage à froid des PEMFCs.

La littérature récente contient quelques articles de revue bibliographique regroupant les différents travaux de démarrage à froid des PEMFCs. Wan et al. [28] ont publié un article de revue bibliographique sur le démarrage à froid des PEMFCs, mais il a focalisé sa recherche sur les changements d'état et de phase de l'eau dans la PEMFC, les impacts de la congélation de l'eau sur la PEMFC et les travaux de modélisation de la PEMFC à basse température. Meng et al. [29] a également présenté une revue de la littérature sur les travaux expérimentaux et numériques de démarrage à froid des PEMFCs. Les revues de la littérature présentée précédemment se sont plus intéressées au comportement électrochimique de la PEMFC face à des températures inférieures à zéro et aux différents travaux de modélisation de la PEMFC à basse température. Cependant, il n'existe pas une revue de littérature permettant de classer et comparer les différentes solutions opérationnelles de démarrage à froid. Par conséquent, nous avons publié un article de revue bibliographique qui regroupe et compare les différentes solutions de chauffage (internes et externes), les différentes solutions de purge à l'arrêt de la pile et les principales stratégies de démarrage à froid en se basant sur une enquête exhaustive d'articles et de brevets (annexe B) [10].

2.1 Problème de démarrage à froid des PEMFCs

Lorsque la température de la PEMFC est inférieure à zéro pendant une longue période, l'eau produite dans la cathode gèle, bloquant ainsi le passage de l'oxygène côté cathode et le passage des ions d'hydrogène à travers la membrane (Figure 2.1) [14-16].

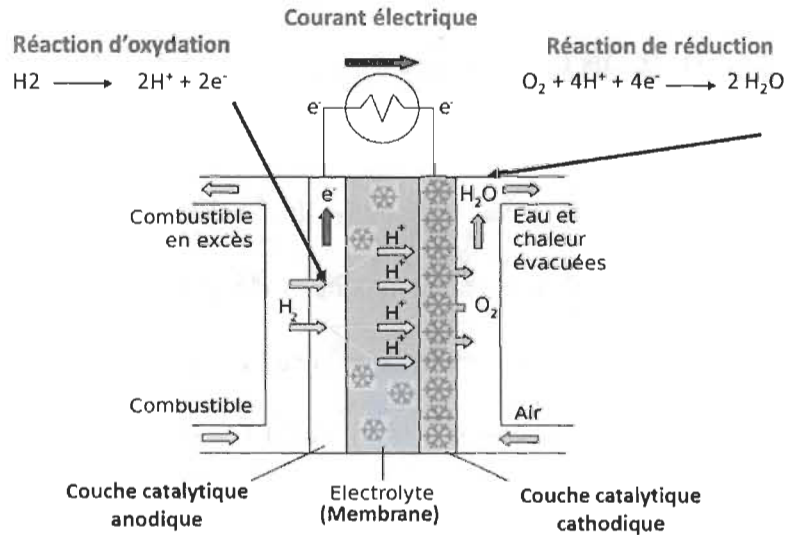


Figure 2.1 Phénomène de congélation dans une PEMFC

Ces phénomènes ralentissent les réactions électrochimiques de la pile (réaction d'oxydation et de réduction), ce qui cause une chute de la tension de la pile, échoue le démarrage à froid et accélère la dégradation de la pile (Figure 2.2) [14-16].

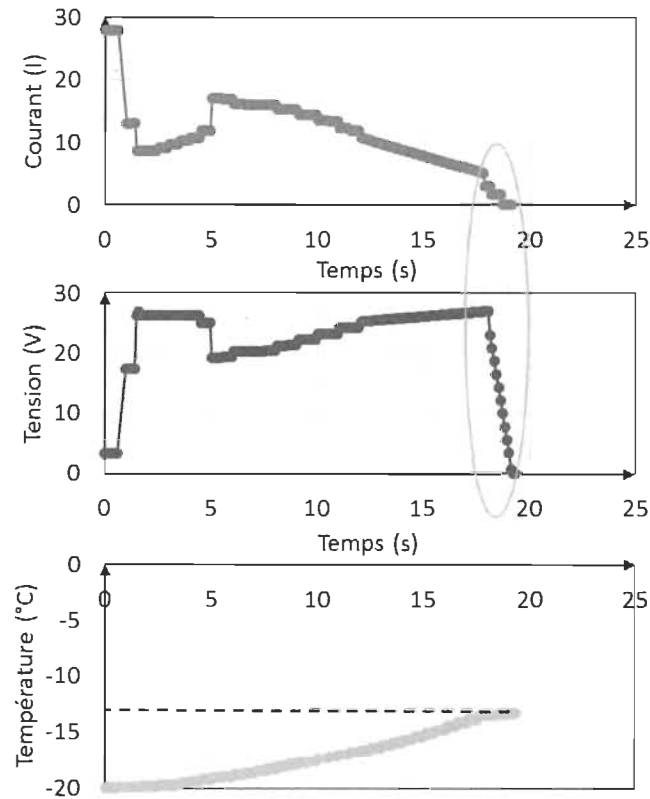


Figure 2.2 Exemple d'un démarrage échoué (chute de la tension et du courant)

Les cycles répétés de congélation / décongélation causent aussi des dommages physiques au niveau des cellules et diminuent les performances de la PEMFC [16, 30]. Une étude expérimentale a montré qu'une perte d'environ 2,4% de la puissance maximale est observée après 3 000 cycles [31]. Afin de mieux comprendre le problème de démarrage à froid de la PEMFC, on va explorer le mécanisme de gel dans les différents composants de la PEMFC, ainsi que leur influence sur les performances de la pile.

Plusieurs chercheurs ont montré que l'eau résiduelle gèle principalement dans la membrane, les plaques bipolaires et les couches catalytiques, ce qui affecte considérablement les performances et la durabilité de la PEMFC [15, 32]. La membrane électrolytique est l'un des éléments les plus importants dans les PEMFCs parce qu'elle affecte directement les performances de la pile à combustible. Lorsque la PEMFC est soumise à de basse température,

le volume d'eau à l'intérieur de la cellule augmente de 9% en raison de la différence entre les densités d'eau et de glace (0.9998 et $0.9168 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivement) [33]. Ce phénomène délamine la couche catalytique de la membrane et de la plaque bipolaire [33, 34]. En outre, il cause des fissures dans la membrane, ce qui conduit à une réaction non contrôlée entre l'oxygène et l'hydrogène et réduit la durée de vie de la cellule [34]. La recherche rapportée dans les références [35, 36] a associé la formation de la glace sur la surface de la membrane à sa teneur initiale en eau et à son épaisseur. Les auteurs ont conclu que plus la teneur initiale en eau est élevée et plus la membrane est épaisse, plus la couche de glace sera épaisse. Dans ce contexte, Schmittinger et al. [16] et Park et al. [37] ont réalisé de nombreux tests montrant que plus l'hydratation de la membrane est basse après l'arrêt, moins les fissures seront graves. Dans le même contexte, Mukundan et al. [38] ont montré que plus la teneur en eau est basse, plus la conductivité de la membrane est élevée pour des températures inférieures à 0°C . Tajiri et al. [39] ont conclu que la membrane est le composant le plus important pour améliorer les performances de la cellule lors du démarrage à froid. Par conséquent, il faut bien contrôler la teneur en eau de la membrane à basse température.

Afin de mieux comprendre l'influence des basses températures sur la PEMFC, de nombreux chercheurs [40-44] ont étudié les effets de la congélation d'eau sur les plaques bipolaires et les couches catalytiques. Dans ce contexte, Fuller et al. [40] ont montré que la majeure partie de la glace se condense dans les couches catalytiques et les plaques bipolaires. Oszcipok et al. [44] et Hou et al. [43] ont conclu que la glace s'accumule principalement côté cathode ce qui peut empêcher le passage de l'oxygène et par conséquent diminuer la réaction d'oxydation cathodique. Ces phénomènes provoquent une importante chute de tension, une

augmentation de la résistance électrique de la cellule et évidemment l'échec du démarrage de la pile [28, 35, 36].

Pour conclure, le démarrage à froid d'une PEMFC présente une interaction entre le transport d'eau produit par la réaction électrochimique et la chaleur nécessaire pour chauffer la pile. Si l'eau produite ne peut pas être suffisamment éliminée et si la chaleur générée est insuffisante pour augmenter la température de la cellule au-dessus de la température de congélation, la formation de glace se produit dans le catalyseur cathodique et la membrane, provoquant ainsi l'échec du démarrage à froid et la dégradation des composants de la PEMFC [45].

En se basant sur les recherches présentées dans [17, 19, 46], les paramètres critiques affectant le démarrage à froid des PEMFCs sont résumés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Les paramètres critiques affectant le démarrage à froid des PEMFCs [17, 19, 46]

Paramètres	Importance	Commentaires
Température de l'hydrogène	Modéré	Le chauffage de l'hydrogène réduit le temps de démarrage
Température d'entrée du liquide de refroidissement (PEMFC à cathode fermée)	Critique	Une température d'entrée du liquide de refroidissement supérieure à 0 °C est fortement recommandée.
Quantité de glace initiale (eau résiduelle)	Critique	L'eau résiduelle se transforme en glace à basse température, ce qui augmente le temps de démarrage ainsi que l'énergie consommée.
Densité de courant délivrée par la PEMFC	Critique	Une plage optimale de densités de courant de fonctionnement existe pour le démarrage à froid

Tableau 2.1 (Suite)

Paramètres	Importance	Commentaires
Membrane		
Épaisseur	Modéré	Plus la membrane est épaisse, plus la couche de glace sera épaisse
Hydratation	Critique	Plus l'hydratation de la membrane est basse après l'arrêt, moins de glace sera formée
Conductivité	Critique	Une conductivité élevée de la membrane favorise la réaction d'oxydation cathodique et par conséquent les performances de la PEMFC s'améliorent
Plaque bipolaire		
Masse thermique	Critique	Une masse thermique plus faible pour la plaque bipolaire est fortement recommandée.
Conductivité thermique	Faible	Matériau avec une conductivité thermique $> 10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ est recommandé
Couche catalytique		
Conductivité	Modéré	Une conductivité élevée de la couche catalytique accélère les réactions d'oxydation et de réduction

2.2 Les solutions proposées au démarrage et à l'arrêt de la PEMFC

Afin d'améliorer le démarrage à froid des PEMFCs, de nombreuses études ont proposé des solutions permettant de réduire la formation de la glace à l'arrêt de la PEMFC. D'autres études ont porté sur la recherche de solutions de chauffage au démarrage pour élever la

température de la pile au-dessus du point de congélation de l'eau. D'une part, les différentes études visent à obtenir un démarrage à froid réussi et à réduire la dégradation de la PEMFC. D'autre part, ils tentent de satisfaire les objectifs spécifiques du démarrage à froid en termes de temps de démarrage et énergie consommée ($t=30$ s, $E=5$ MJ, $T_{amb}=-20$ °C).

2.2.1 Les solutions proposées à l'arrêt de la PEMFC

Les systèmes et les solutions proposés à l'arrêt de la PEMFC visent à éviter le gel de l'eau résiduel pendant l'arrêt et, en particulier, à améliorer la capacité d'une pile à combustible à démarrer après une exposition à des conditions de gel. Tout d'abord, les différentes solutions de purge seront présentées. Deuxièmement, des solutions matérielles, utilisant des matériaux moins sensibles aux dommages causés par le gel, seront présentées.

2.2.1.1 Les solutions de purge

En se basant sur la littérature, il est clair que purger l'eau résiduelle dans la PEMFC à l'arrêt est une clé importante d'un démarrage à froid réussi. La purge est effectuée pour diminuer la formation de la glace qui peut causer des dommages aux composants de la PEMFC et pour améliorer la capacité de démarrage à froid [24, 47]. Toutes les solutions de purge sont efficaces pour réduire la majeure partie de l'eau liquide, mais elles n'ont pas la même efficacité pour éliminer l'eau résiduelle absorbée par la membrane. De nombreux travaux ont suggéré différentes solutions de purge qui peuvent être divisées en trois catégories : "Purge par air comprimé ou souffleur d'air", "Purge par gaz humidifié/sec" et "Séchage sous vide".

Les recherches présentées dans [48-50] ont proposé de purger les canaux de transfert de gaz du côté anode et/ou cathode de la PEMFC avec de l'air comprimé ou un souffleur d'air. Cette solution de purge n'est pas toujours efficace, car la différence de concentration d'eau

entre la couche catalytique et le canal de purge est trop petite pour transporter l'eau vers le canal en un temps limité [31].

En utilisant la méthode proposée dans [48, 51-57], l'eau est purgée de la PEMFC par l'écoulement d'un réactif sec ou humidifié à travers la pile avant son arrêt. Le réactif sec peut être un liquide ou un gaz tel que l'azote ou l'hydrogène utilisé pour alimenter la PEMFC. La réaction de réduction d'un réactif sec génère une grande quantité de chaleur, ce qui augmente considérablement la quantité d'évaporation de l'eau résiduelle dans la membrane, la GDL et la CL [31]. Dans d'autres modes de réalisation, le séchage peut être réalisé par le fonctionnement de la PEMFC de telle façon à créer une condition de séchage [58, 59]. Tajiri et al. [56] ont présenté une étude expérimentale qui permet d'atteindre une excellente performance de purge par gaz sec en utilisant la résistance à haute fréquence (HFR) de la cellule comme un indicateur de la teneur en eau de la membrane. Tajiri et al. [56] a comparé le débit de purge et l'humidité relative de deux gaz de purge, l'hélium (He) et de l'azote (N₂) et il a constaté que la purge par le gaz d'hélium présente de meilleures performances en raison de sa diffusivité d'eau plus élevée. Dans une autre étude, Tajiri et al. [57] ont développé une solution de purge dans laquelle la PEMFC est purgée avec du gaz partiellement humidifié pendant une longue période de temps (environ 3 h) pour éliminer toute l'eau liquide dans la PEMFC. Bien que la purge par gaz humidifié soit utile pour évacuer la majeure partie d'eau, une purge pour un véhicule à PEMFC nécessite une durée de purge beaucoup plus courte, de préférence inférieure à 120 s [56]. Tajiri et al. [57] ont effectué une comparaison entre la purge par gaz humidifié et la purge par gaz sec. Ils ont conclu que la purge par gaz sec est plus efficace pour un démarrage à froid à -20 et -30 °C [57].

Tous les travaux présentés dans [50, 60, 61] recommandent l'évaporation de l'eau hors de la PEMFC en utilisant une réduction brutale de la pression, appelée séchage sous vide. Le séchage sous vide est l'évaporation d'un liquide à partir d'un composant à une pression d'air réduite, de sorte qu'il sèche quand la température diminue [50]. Afin d'avoir des bonnes performances de purge, le séchage sous vide se produit juste après la désactivation de la PEMFC alors qu'elle est encore chaude [61]. Le Tableau 2.2 présente une comparaison entre les différentes solutions de purge présentées ci-dessus.

Tableau 2.2 Comparaison des différentes solutions de purge

	Purge par air comprimé ou souffleur d'air	Le séchage sous vide
Purge par gaz humidifié/sec	La purge par gaz humidifié/sec permet d'éliminer plus d'eau que la purge par air comprimé/souffleur d'air	Le séchage sous vide est plus efficace que la purge par gaz humidifié/sec en terme de temps de purge et quantité d'eau éliminé [50]
Purge par air comprimé ou souffleur d'air		En utilisant la méthode de séchage sous vide, la majeure quantité d'eau sur la couche catalytique et la membrane a été évacuée en comparaison avec la méthode de purge par air comprimé ou souffleur d'air [50]

Pour les applications automobiles, la durée de la purge est très importante, car une énergie supplémentaire est consommée pendant le processus de purge, et elle doit être contrôlée pour éviter la déshydratation totale de la membrane [48, 54, 62]. De plus, le débit de gaz de purge, le temps de démarrage de la purge et la température de la PEMFC au moment de la purge sont des facteurs importants pour une purge réussie et efficace. Par conséquent, une stratégie de

purge efficace est nécessaire. Deux stratégies de purge ont été étudiées par St.-Pierre et al. [51]. La première stratégie consiste à déclencher la procédure de purge par gaz sec immédiatement après l'arrêt de la pile. Au démarrage, les performances des cellules de la pile diminuent continuellement à des densités de courant élevées. Avec la deuxième stratégie qui consiste à purger la pile par gaz sec après le refroidissement de la pile, aucune diminution significative des performances des cellules de la pile n'a été observée. Plusieurs chercheurs [51, 52] ont trouvé que purger seulement la cathode donne des résultats satisfaisants et contribue à l'efficacité énergétique de la PEMFC. Certains chercheurs [51, 63-65] ont observé la formation de glace sur l'empilement des cellules de la PEMFC pendant le temps de purge par gaz sec. Il a été montré que l'eau s'évaporait d'abord dans les canaux de transport d' O_2/H_2 , suivie par la plaque bipolaire et finalement la membrane. En conséquence, la résistance de la membrane augmente légèrement en raison de l'évaporation de l'eau dans les canaux et les plaques bipolaires et plus rapidement lorsque l'eau est évacuée de la membrane. La résistance de la membrane augmente de façon critique si la purge est trop longue, ce qui limite le courant délivré par la pile lors du démarrage à froid et donc la quantité de chaleur générée. Dans les mêmes études, les résultats expérimentaux ont montré que la durée de purge idéale est de l'ordre de 90-120 s, ce qui réduira la teneur en eau au niveau requis avant un démarrage à froid [63, 65]. Dans une autre étude, il indique que la durée de purge est généralement limitée à 120 s dans les véhicules à pile à combustible [66, 67]. Roberts et al. [52] ont montré que la température de la pile au moment de la purge doit être supérieure à la température de congélation de l'eau et de préférence d'au moins 20 °C en dessous de la température normale de fonctionnement de la pile, plus préférentiellement dans la plage d'environ 5 °C à 20 °C. Sinha et Wang [68] ont conçu un modèle qui considère le transport de l'eau dans la plaque

bipolaire et la membrane et prédit les besoins énergétiques de la purge ainsi que le temps de séchage de la plaque bipolaire. Le modèle indique qu'une élimination efficace de l'eau est favorisée par un gaz à faible humidité relative, un débit de gaz élevé et une température de la pile assez basse.

2.2.1.2 Les solutions matérielles

L'industrie des PEMFCs a essayé d'améliorer le démarrage à froid des PEMFCs en publiant plusieurs brevets sur des solutions permettant d'éviter le gel de la PEMFC à l'arrêt du véhicule en utilisant des matériaux mieux adaptés au froid. Certains chercheurs ont proposé un système de refroidissement à base d'un fluide antigel, caloporteur, non conducteur d'électricité pour remplacer l'eau pure comme réfrigérant [69]. Un mélange de glycol pur et d'eau déminéralisée peut être utilisé comme liquide de refroidissement pour obtenir une protection antigel appropriée [70, 71]. Habituellement, le mélange contient un inhibiteur de corrosion organique et un suppresseur d'ions polymères pour éviter le processus de corrosion sur les plaques bipolaires [70]. Il existe d'autres compositions de liquide de refroidissement telles que des mélanges de 1,3 Propanediol avec des alcènes glycols ou ces dérivés [72].

Pour améliorer les performances de la PEMFC à basse température, il est recommandé de séparer le noyau de la PEMFC du radiateur puisqu'ils sont couplés thermiquement avec un échangeur de chaleur [69, 73]. Pour éviter le problème de congélation, Converse et Mueller [74] ont utilisé un échangeur de chaleur disposé dans la PEMFC, en communication fluidique avec ses composants. L'échangeur de chaleur a une vitesse de refroidissement supérieure à la vitesse de refroidissement des composants de la pile. Avec cette solution, la vapeur d'eau va se condenser et geler dans l'échangeur de chaleur plutôt que dans les composants, évitant ainsi un dysfonctionnement des composants de la pile pendant les températures de congélation [74].

Ko et al. [21, 75] ont proposé une couche microporeuse à double fonction (MPL) pour fournir un volume supplémentaire au niveau de la couche catalytique pour le stockage de la glace pendant le démarrage à froid. Cette solution évite que le catalyseur cathodique soit complètement rempli de glace ce qui donne plus de temps pour chauffer la pile et augmenter sa température au-dessus du point de congélation.

2.2.2 Les solutions proposées au démarrage de la PEMFC

La plupart des études liées au démarrage à froid des PEMFCs concluent que pour maximiser la durée de vie de la PEMFC et réduire la probabilité d'échec du démarrage, il est fortement suggéré de chauffer la PEMFC afin d'apporter sa température au-dessus du point de congélation [76].

2.2.2.1 Les solutions de chauffage

Dans cette section, on présente les différentes solutions de chauffage proposées dans la littérature. Un chauffage rapide peut élever la température de la pile au-dessus de son point de congélation et empêcher l'accumulation de la glace et le blocage des canaux de distribution d'oxygène et d'hydrogène. De nombreux travaux ont suggéré différentes solutions de chauffage qui peuvent être divisées en deux catégories : "Le chauffage externe" qui utilise la chaleur produite à partir d'une source de chaleur externe pour chauffer la pile à travers un échangeur de chaleur et "Le chauffage interne" qui utilise la chaleur générée par la réaction chimique dans la PEMFC.

2.2.2.1.1 Chauffage externe :

Les solutions de chauffage externes sont regroupées en trois catégories en fonction de la source de chaleur utilisée. Le premier groupe utilise un dispositif de chauffage pour chauffer la pile, le deuxième groupe utilise l'énergie de la batterie, et la troisième catégorie utilise un brûleur catalytique pour augmenter la température de la pile.

Dans la première catégorie, plusieurs chercheurs [77-81] ont utilisé un élément chauffant pour chauffer le liquide de refroidissement lors du démarrage à froid. Le liquide chauffé passe à travers les canaux du liquide de refroidissement et par conséquent, augmente la température de la pile. Cette solution est adaptée au PEMFC à cathode fermée. Wheat et al. [82] ont également utilisé un dispositif de chauffage couplé à un ventilateur qui fournit l'air chaud à la pile. Les dispositifs de chauffage peuvent être alimentés par la PEMFC elle-même ou les batteries. Dans d'autres études, l'air chaud pourrait être obtenu par compression adiabatique, et l'air chaud est fourni aux différents compartiments de la PEMFC à travers un ventilateur ou des vannes [83].

Dans la seconde catégorie, certains brevets proposent d'utiliser un courant supplémentaire fourni par les batteries qui sont connectées à la PEMFC afin d'appliquer une tension négative aux cellules de la PEMFC. La chaleur est ainsi produite comme une conséquence de la polarisation dans la cellule [84, 85]. Dans une autre étude [86], le chauffage de la PEMFC est réalisé en appliquant une tension d'environ 2,4 V entre les électrodes pour déclencher la réaction d'électrolyse de l'eau. Le dépassement potentiel excluant la partie utilisée pour l'électrolyse, qui est d'environ 1,2 V, est converti en chaleur afin de chauffer la PEMFC [86].

Une autre méthode de chauffage externe se base sur l'utilisation d'un brûleur catalytique permettant de générer rapidement une grande quantité de chaleur de haute qualité. La chaleur

produite par la réaction d'oxydation catalytique dans le brûleur catalytique est échangée avec les composants de la PEMFC afin d'augmenter sa température [87-90]. Il existe différentes solutions de chauffage externe pour réchauffer la pile au démarrage, mais chaque méthode a des avantages et des inconvénients. Le Tableau 2.3 présente les avantages et les inconvénients des différentes solutions de chauffage externes.

Tableau 2.3 Comparaison des différentes solutions de chauffage externes

	Élément chauffant/ventilateur d'air chaud	Batterie	Brûleur catalytique
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -Efficace en termes de quantité de chaleur fournie rapidement pour chauffer la pile [62] -La chaleur résiduelle peut être utilisée pour chauffer l'habitacle 	<ul style="list-style-type: none"> -La Pile est toujours couplée à une batterie dans les véhicules électriques et hybrides 	<ul style="list-style-type: none"> -Génération d'une grande quantité de chaleur de haute qualité -La chaleur résiduelle peut être utilisée pour chauffer l'habitacle
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -Non-Uniformité de la température dans la pile - Beaucoup de temps pour chauffer le cœur de la pile -Coûteuse en termes d'énergie consommée lors du démarrage de la pile -Ajoute du poids, de volume et de coût supplémentaire au système PEMFC [62] 	<ul style="list-style-type: none"> -Utiliser la batterie à basse température accélère sa dégradation -Beaucoup de temps pour chauffer le cœur de la pile -Diminuer l'efficacité énergétique du système 	<ul style="list-style-type: none"> -Coûteuse en termes d'énergie consommée lors du démarrage de la pile -Ajoute du poids, de volume et de coût supplémentaire au système PEMFC [62]

Khandelwal et al. [17] ont montré que l'ajout d'une source de chaleur externe est plus efficace si on chauffe directement les plaques bipolaires. Cependant, chauffer les plaques

bipolaires est plus complexe à mettre en œuvre que de chauffer directement les plaques d'extrémité latérale. Le chauffage des plaques d'extrémité latérale, plus particulièrement du côté de l'anode, est plus efficace pour obtenir un profil de chauffage uniforme. Le préchauffage de l'hydrogène avant de l'introduire dans la pile réduit aussi le temps de démarrage de 20 à 30% et améliore ainsi la capacité de démarrage à froid de la pile [17]. Le préchauffage du liquide de refroidissement pour les PEMFCs à cathode fermée peut effectivement permettre un démarrage rapide à basse température, même à une faible densité de courant [17]. Khandelwal et al. [17] indiquent que la source de chaleur appropriée est déterminée par rapport au temps de démarrage désiré et à la masse thermique de la pile. L'efficacité de ces différents mécanismes de chauffage au moment du démarrage est résumée dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 Effet des différents mécanismes de chauffage sur les performances de démarrage à froid de la PEMFC (Les conditions de fonctionnement : densité de courant = 1 A.cm^{-2} , $T_{\text{amb}} = -20^\circ\text{C}$) [17]

Le composant chauffé	Puissance thermique /cellule (W)	Puissance thermique totale (W)	Temps de chauffage (s) (de -20°C à 0°C)	% réduction du temps de chauffage	% réduction par watt ($\times 10^{-2}$)
Sans source de chauffage externe	0	0	69.2	-	-
Plaques bipolaires	5	100	61.9	10.55	10.55
Plaques bipolaires	10	200	56.3	18.64	9.32
Plaques bipolaires	20	400	47.9	30.78	7.70
Plaques d'extrémité	25	50	66.0	4.62	9.25
Plaques d'extrémité	50	100	63.2	8.67	8.67
Plaques d'extrémité	100	200	58.7	15.17	7.59

Tableau 2.4 (Suite)

Le composant chauffé	Puissance thermique /cellule (W)	Puissance thermique totale (W)	Temps de chauffage (s) (de -20°C à 0°C)	% réduction du temps de chauffage	% réduction par watt ($\times 10^{-2}$)
Plaques d'extrémité	200	400	52.2	24.57	6.14
Plaques d'extrémité cotée anode	50	50	63.2	8.67	17.34
Plaques d'extrémité cotée anode	100	100	58.7	15.17	15.17
Plaques d'extrémité cotée anode	200	200	52.0	24.86	12.43
Membrane	5	100	61.9	10.55	10.55
Membrane	10	200	56.2	18.79	9.39
Membrane	20	400	47.9	30.78	7.70

2.2.2.1.2 Chauffage interne :

Les solutions de chauffage externe peuvent être efficaces en termes de quantité de chaleur fournie rapidement pour chauffer la pile. Cependant, l'addition d'autres dispositifs de chauffage augmente le volume, le poids et le coût du système PEMFC et réduit également l'efficacité énergétique du système, ce qui rend ces solutions moins intéressantes [25, 91]. Par conséquent, plusieurs chercheurs ont développé des solutions d'auto-démarrage des PEMFCs en utilisant que la chaleur générée par la pile.

Les solutions de chauffage interne sont regroupées en trois groupes. Le premier groupe contrôle le courant (galvanostatique) ou la tension (potentiostatique) de la pile afin de produire assez de puissance thermique permettant de chauffer la pile au cours du démarrage. Le deuxième groupe, basé sur la privation de réactif, agit sur la stœchiométrie et la densité de

courant de la pile pour générer de la chaleur. Le troisième groupe se base sur l'utilisation d'un mélange d' O_2/H_2 , méthanol ou l'éthanol pour augmenter la température de la pile.

Dans la première catégorie, plusieurs chercheurs ont démontré qu'il est possible de démarrer la PEMFC à basse température sans aucune assistance externe. Plusieurs chercheurs [45, 46, 92, 93] ont proposé une méthode de démarrage potentiostatique, qui se résume à fixer la tension de la pile et par conséquent une augmentation de la densité de courant de la cellule, ce qui favorise la production rapide de la chaleur dans les cellules. Ils ont conclu que pour une température initiale donnée, il existe une tension critique au-dessus de laquelle la pile ne peut pas être auto-démarrée [92]. La tension idéale de démarrage potentiostatique dépend fortement de l'état de la PEMFC (température, humidité de la membrane, dégradation). La littérature présente d'autres solutions d'auto-démarrage basées sur le démarrage potentiostatique. Dans ce contexte, on distingue la solution proposée par Ahluwalia et al. [94] qui propose un démarrage potentiostatique avec une faible tension de cellule (0.1 V/cellule). Ce mode de démarrage est semblable à court-circuiter la pile afin d'optimiser la consommation d'hydrogène et d'augmenter la production de la chaleur résiduelle. Bien que cette méthode est efficace pour chauffer la PEMFC, court-circuitant la pile à basse température peut causer de graves dommages aux composants de la pile. Les effets du court-circuit sur la durée de vie de la PEMFC ne sont pas connus et devraient être étudiés. D'autres chercheurs [23, 46, 95-97] ont proposé une méthode de démarrage galvanostatique, qui se résume à fixer le courant de la pile et par conséquent une variation de la tension de la cellule selon sa courbe de polarisation, ce qui favorise la production de la chaleur dans la PEMFC. Ils ont conclu que pour une température initiale donnée, il existe un courant critique au-dessous duquel la pile ne peut pas être auto-démarrée [95]. Une faible densité de courant ralentit le processus de démarrage et

une forte densité de courant provoque une profonde chute de la tension de la pile, ce qui dégrade la membrane et échoue le démarrage à froid [23].

La deuxième méthode de chauffage interne a été proposée par Roberts et al. [91] et Colbow et al. [98]. La méthode consiste à pousser la pile à générer plus de chaleur en diminuant la stœchiométrie à courant constant [98] ou en augmentant la densité de courant à stœchiométrie constante [91, 98]. Le manque de réactif au niveau d'une électrode entraîne une augmentation de la surtension à cette région, ce qui augmente la chaleur interne générée [91]. Une autre méthode de démarrage, décrite dans un brevet japonais [99], consiste à augmenter la pression dans la pile afin d'augmenter la résistance de contact entre les différents composants de la pile, ce qui favorise l'augmentation de la chaleur interne générée dans la pile.

Une autre méthode intéressante proposée par Fuller et al. [40] et Wheeler et al. [100] consiste à introduire un mélange dilué d'oxygène (O_2) avec une petite quantité de combustible tel que l'hydrogène distribué à travers les canaux d'écoulement du côté cathode. Le mélange réagit dans le catalyseur et produit de la chaleur dans la PEMFC [100]. Dans d'autres études, l'oxygène a été introduit dans les canaux d'écoulement d'hydrogène du côté anode et l'hydrogène dans les canaux d'écoulement d'oxygène du côté cathode afin de chauffer la pile par la réaction catalytique dans l'anode et la cathode [23, 101, 102]. Dans le même contexte, Hishinuma et al. [96] ont proposé d'utiliser l'hydrogène comme combustible et un mélange de 79% N_2 - 21% O_2 comme oxydant. D'autres chercheurs [40, 103, 104] ont utilisé le méthanol ou l'éthanol en tant que réactif en l'introduisant dans les passages de gaz à l'arrêt. Au démarrage, une certaine quantité d'air est introduite du côté cathodique. Une réaction d'oxydation du méthanol ou d'éthanol se déclenche et augmente ainsi la température de la

PEMFC au-dessus du point de congélation [104]. Il existe différentes solutions de chauffage interne pour réchauffer la pile au démarrage, mais chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Le Tableau 2.5 présente les avantages et les inconvénients des différentes solutions de chauffage interne.

Tableau 2.5 Comparaison des différentes solutions de chauffage interne

	Potentiostatique/ Galvanostatique	Inanition de réactif	Mélange d'O ₂ /H ₂ , méthanol ou éthanol
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -Efficace en termes d'exigences énergétiques -Ne diminue pas l'efficacité énergétique du système -Pas de source de chauffage externe (démarrage autonome) 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficace en termes d'exigences énergétiques -Pas de source de chauffage externe (démarrage autonome) -Ne diminue pas l'efficacité énergétique du système 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficace en termes de flux de chaleur fourni rapidement pour chauffer le cœur de la PEMFC - Fournit rapidement une grande quantité de chaleur de haute qualité [62]
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -Peuvent accélérer la dégradation de la pile en cas d'échec du démarrage [16] -Nécessite des modifications du système uniquement pour le démarrage à froid -La réaction électrochimique produit de l'eau qui peut geler et remplir la couche catalytique par la glace 	<ul style="list-style-type: none"> -Non-Uniformité de la température de la PEMFC -Accélère la dégradation de la pile -La réaction électrochimique produit de l'eau qui peut geler et remplir la couche catalytique par la glace - Nécessite un système de régulation pour contrôler la stœchiométrie, ce qui ajoute des coûts supplémentaires 	<ul style="list-style-type: none"> -Coûteuse en termes d'exigences énergétiques -Diminue l'efficacité énergétique du système -Exige un système supplémentaire pour introduire le mélange d'O₂/H₂ ou méthanol/éthanol dans la PEMFC -La réaction électrochimique produit de l'eau qui peut geler dans la pile

2.3 Mécanisme de contrôle et de détection

À basse température, il est important de détecter le phénomène de gel dans la PEMFC afin de chauffer la pile et d'éviter l'échec du démarrage à froid. Fujita et al. [95, 105] ont utilisé un contrôleur qui détecte l'absence ou la présence de la glace dans le catalyseur cathodique et la couche bipolaire cathodique. Lorsque la pression cathodique augmente et la température de la pile est inférieure à une valeur donnée, le contrôleur interdit le démarrage de la pile. La détection de congélation peut également être effectuée en utilisant un phénomène spécifique au moment où l'eau commence à geler [103]. Takahashi et al. [106] ont également utilisé une solution de détection de congélation de la pile comprenant un capteur qui détecte l'humidité de la pile. Dépendamment de la variation de l'humidité côté cathode, le contrôleur décide s'il s'agit d'un phénomène de gel ou non. Basé sur plusieurs paramètres tels que la localisation géographique, la température ambiante, le profil d'utilisation de la PEMFC, la date et les rapports météorologiques, Burch et al [49] ont présenté une méthode pour déterminer le potentiel de gel après l'arrêt du système.

Le contrôle thermique et énergétique de la PEMFC est très important lors du démarrage à froid. Certains chercheurs ont mis au point une méthode pour mesurer la température de la pile en plaçant des capteurs sur plusieurs parties de la pile afin de bien contrôler la température de la PEMFC lors du chauffage et éviter de dépasser la température de fonctionnement de la PEMFC. Lorsque la température de la pile s'approche d'une température donnée, le système de refroidissement est activé [52, 80, 107]. Dans une autre étude, une méthode de prévention de l'inondation de la cathode lors d'un démarrage à basse température a été réalisée [108]. Nelsson et al. [109] ont proposé également un système de contrôle global basé sur une

architecture de supervision pour minimiser la consommation d'énergie lors du démarrage à froid de la PEMFC.

2.4 Les stratégies de démarrage à froid

Après avoir présenté et catégorisé les différentes solutions de purge à l'arrêt et de chauffage au démarrage, il est important de se concentrer sur les stratégies de démarrage à froid. Les stratégies de démarrage à froid s'intéressent à la gestion énergétique et thermique du système PEMFC et visent à satisfaire les objectifs spécifiques de démarrage à froid fixés par les différents organismes. Les stratégies de démarrage à froid doivent viser la réduction des dépenses énergétiques pour atteindre 5 MJ et l'optimisation du temps de démarrage pour atteindre 30 s en réduisant la dégradation de la PEMFC.

Les stratégies de démarrage à froid peuvent être classées en deux catégories. La première catégorie appelée "Garder au chaud" [49, 62, 82, 87] consiste à maintenir la PEMFC chaude pendant son arrêt. Quand la température ambiante se trouve en dessous de la température minimale de fonctionnement de la pile, un système de gestion thermique doit commencer à fonctionner de façon anticipée pour pouvoir maintenir la température de la pile aux alentours de sa température minimale d'opération. Cette méthode nécessite une alimentation intermittente ou continue d'une source d'énergie thermique de faible puissance (Élément chauffant, batterie ou brûleur catalytique). Cette stratégie empêche potentiellement les dommages qui peuvent être causés lorsque la pile à combustible reste une longue période en arrêt dans des températures ambiantes inférieures à zéro. De même, elle empêche les dommages dus au cycle de congélation et de décongélation [62]. Clingerman et al. [49] ont montré que maintenir la pile au chaud nécessite un système de contrôle et de détection afin de

gérer la consommation d'énergie pendant le stationnement et décider s'il y a assez de carburant ou d'énergie dans la batterie. Cette stratégie ne nécessite pas une purge à l'arrêt, mais elle exige une source de chauffage tel que l'activation de la pile à combustible dans un mode de faible puissance (chaleur résiduelle) [82] ou utiliser un élément chauffant alimenté par l'énergie de la pile à combustible ou l'énergie de la batterie [62, 82], ou en utilisant un brûleur catalytique qui ne nécessite pas un grand flux de carburant [87, 110]. Afin d'améliorer les performances de la stratégie "Garder au chaud", Khandelwal et al. [17] et Sasmito et al. [111] ont proposé d'isoler thermiquement la pile afin de diminuer la convection naturelle avec l'environnement et maintenir sa température au-dessus du point de congélation de l'eau le plus long possible. Lorsqu'une condition de gel est détectée, ils recommandent d'utiliser les solutions de chauffage internes ou externes pour réchauffer la pile et garder sa température aux alentours de sa température minimale de fonctionnement. L'isolation thermique de la PEMFC peut être réalisée par différentes techniques, y compris l'utilisation des matériaux isolants tels que les mousses [112] ou l'utilisation d'un système d'isolation à base de silice pyrogénée [113] ou en utilisant l'isolation à vide [114-116]. Un inconvénient de l'isolation thermique est qu'elle augmente le poids, le volume et le coût du système pile à combustible [62]. De plus, si la température ambiante augmente, l'isolation thermique diminue la convection naturelle avec l'extérieur ce qui prolonge le temps de montée de la température de la pile [117].

La deuxième catégorie, appelée "Chauffer au démarrage" [17, 18, 23, 45, 46, 92-97, 109, 116, 118], ne consomme pas d'énergie pendant le stationnement du véhicule, mais elle nécessite un flux de chaleur important pour chauffer la pile au démarrage et élever sa température jusqu'à sa température minimale de fonctionnement. Le démarrage à froid avec cette stratégie dépend fortement de la quantité d'eau dans la pile à l'arrêt. Dans ce contexte,

plusieurs chercheurs [50, 56, 68] ont montré que pour améliorer la gestion thermique au démarrage et diminuer les dommages causés par l'expansion de la glace pendant le gel, il est important de purger la pile à l'arrêt. Pour un démarrage à froid rapide et réussi, purger la pile à l'arrêt et la chauffer au démarrage est sans doute la combinaison la plus viable pour la stratégie "Chauffer au démarrage". Dans ce contexte, de nombreuses études [17, 18, 93, 109, 116] ont proposé une stratégie de démarrage assisté, qui peut être illustrée par les deux processus suivants : (1) un processus de purge pour diminuer la congélation de l'eau et (2) un processus de chauffage externe pour augmenter la température de la PEMFC. Les stratégies de démarrage assisté sont efficaces en termes de temps de démarrage. Cependant, l'addition des dispositifs de chauffage externe augmente les exigences énergétiques du démarrage et le coût du système PEMFC [10]. Par conséquent, plus des travaux s'intéressent aux stratégies de démarrage autonome en se basant sur les solutions de chauffage interne. Lin et al. [95] et Hishinuma et al. [96] ont proposé une stratégie de démarrage autonome, qui se résume à purger la PEMFC à l'arrêt par les différentes solutions de purge et à utiliser le mode galvanostatique au démarrage afin de chauffer la pile. Cette stratégie est avérée efficace à un démarrage de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais inefficace pour des températures plus froides. Guo et al. [23] a proposé d'augmenter le flux de chaleur fourni par le mode galvanostatique en introduisant un mélange de O_2/H_2 du côté anode afin de fournir une stratégie de démarrage autonome à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette stratégie nécessite une modification du système PEMFC et ses performances dépendent fortement de l'état de la PEMFC (température, humidité de la membrane, dégradation). Une autre stratégie de démarrage autonome proposé par quelques chercheurs [45, 92, 94], se résume à purger la PEMFC à l'arrêt par les différentes solutions de purge et à utiliser le mode potentiostatique au démarrage afin d'augmenter la température de la pile. Cette

stratégie est avérée efficace pour démarrer la PEMFC à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais ces performances dépendent fortement de l'état de la PEMFC. Dans la suite, nous présenterons un diagramme qui regroupe les différentes solutions et stratégies de démarrage à froid.

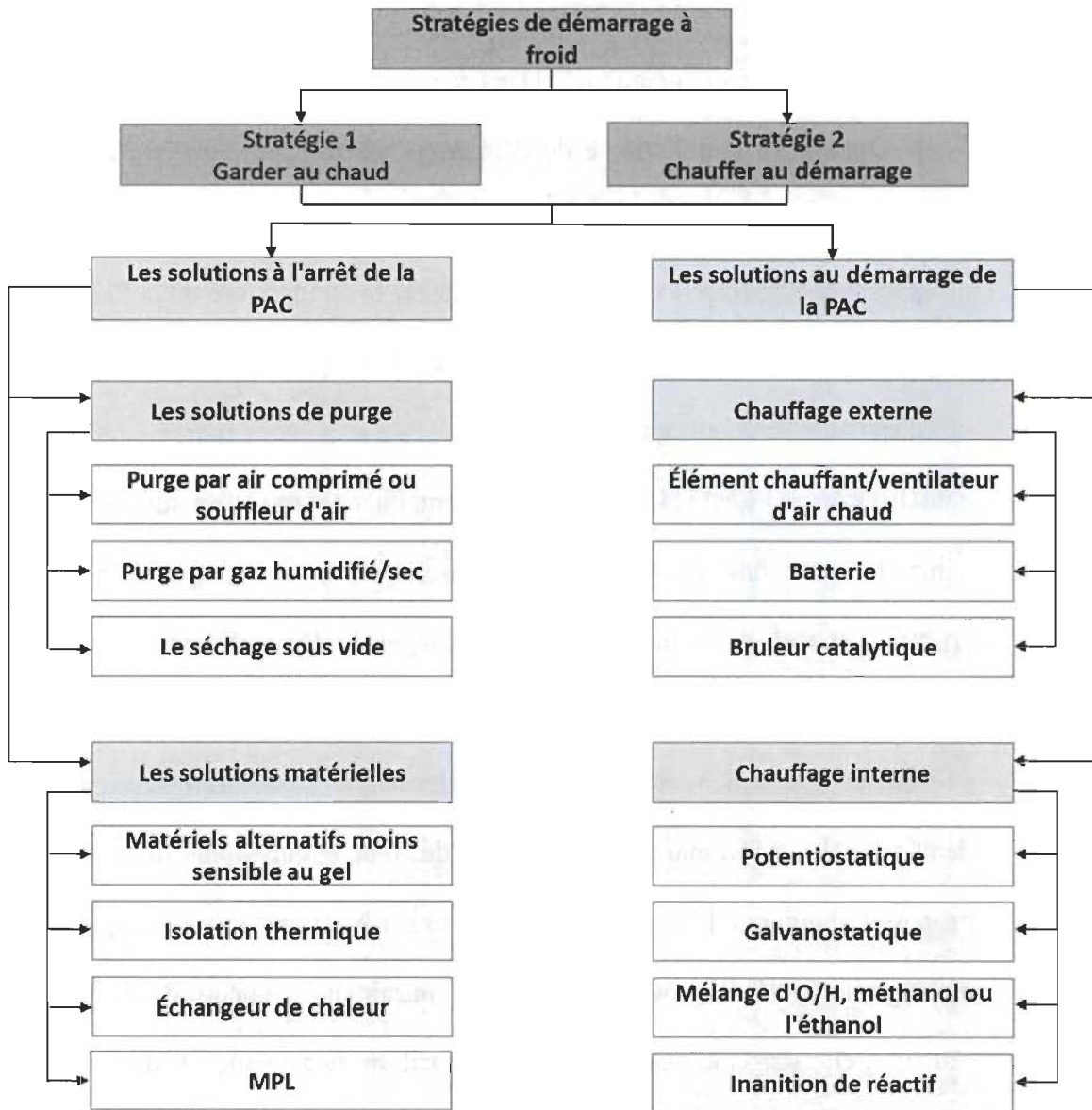


Figure 2.3 Les différentes solutions et stratégies de démarrage à froid

2.5 Analyse et synthèse de la revue bibliographique

Les différents travaux scientifiques sur le démarrage à froid des PEMFCs se sont concentrés sur le développement des diagnostics expérimentaux et de modèles théoriques pour acquérir une compréhension fondamentale des phénomènes de gel dans la pile et pour optimiser les structures matérielles et les solutions opérationnelles. Suite aux objectifs définis pour ce doctorat, nous avons concentré notre recherche bibliographique sur les problèmes et les solutions opérationnelles de démarrage à froid des PEMFCs. Dans un effort pour améliorer le démarrage à froid des systèmes PEMFCs pour des applications automobiles, des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement des solutions de purge à l'arrêt et de chauffage au démarrage. En outre, diverses stratégies de démarrage à froid ont été développées et présentées par un nombre considérable d'articles et de brevets. Tel que présenté précédemment, il existe deux types de stratégies : "Garder au chaud" et "Chauffer au démarrage". Certes, chacune des deux stratégies a des avantages et des inconvénients, mais la stratégie la mieux adaptée aux applications automobiles reste à identifier. Une étude comparative entre les deux stratégies "Garder au chaud" et "Chauffer au démarrage" est nécessaire. Pour chacune des deux stratégies, des solutions opérationnelles (purge, chauffage, isolation thermique ...) ont été proposées afin d'optimiser le démarrage à froid de la pile. À titre d'exemple, la stratégie "Garder au chaud" nécessite habituellement des solutions d'isolation thermique et de chauffage à l'arrêt du véhicule afin de maintenir la température de la pile aux alentours de sa température minimale de fonctionnement. Concernant la stratégie "Chauffer au démarrage", une solution de purge à l'arrêt couplé à une solution de chauffage au démarrage est nécessaire pour favoriser le démarrage de la pile à basse température. Les solutions de purge ou d'isolation thermique sont généralement efficaces pour améliorer les

performances des stratégies de démarrage à froid, mais l'efficacité des différentes solutions de chauffage reste à explorer. Dans ce contexte, on distingue dans la littérature deux types de solutions de chauffage : Chauffage externe ou interne. Les solutions de chauffage externes peuvent être efficaces en termes de quantité de chaleur fournie rapidement pour chauffer la pile. Cependant, l'addition d'autres dispositifs de chauffage augmente le volume, le poids et le coût du système PEMFC et réduit également l'efficacité énergétique du système, ce qui rend ces solutions moins intéressantes. Par conséquent, les solutions de chauffage interne telles que les solutions potentiostatique, galvanostatique, inanition de réactif et mélange d' O_2/H_2 ont reçu plus d'intérêt grâce à leurs avantages par rapport aux solutions de chauffage externe. Nous avons conclu après l'exploration des différentes solutions de chauffage interne que les solutions potentiostatique et galvanostatique sont les plus efficaces en termes d'exigences énergétiques. Par contre, ces performances en termes de temps chauffage restent à explorer. Par conséquent, une étude comparative entre les solutions potentiostatique et galvanostatique sera utile pour identifier la meilleure solution de chauffage en terme d'exigences énergétiques et temps de chauffage. Pour conclure, les stratégies relatives au démarrage à froid doivent mettre en exergue un défi principal : la capacité d'un démarrage économique et rapide en réduisant les détériorations irréversibles de la pile à combustible. Afin d'atteindre cet objectif, plus d'efforts sont encore requis pour identifier les faiblesses des stratégies existantes et pour les améliorer afin d'optimiser le démarrage à froid des PEMFCs.

Chapitre 3 - Étude électrothermique de la PEMFC au cours du démarrage à froid

La littérature présente deux principales stratégies de démarrage à froid des PEMFCs. Ces deux stratégies, souvent nommées "Garder au chaud " et "Chauffer au démarrage", seront comparées dans la suite afin d'identifier la stratégie la plus adaptée à un démarrage à froid des FCVHs. Après avoir identifié la meilleure stratégie en termes de temps de chauffage et exigences énergétiques, une étude expérimentale sera effectuée en se basant sur la stratégie choisie. L'étude expérimentale va nous permettre de mieux comprendre le comportement électrothermique de la PEMFC à basse température et d'identifier les paramètres de la pile qui influent le démarrage à froid. Enfin, le même banc d'essai sera utilisé pour comparer les solutions de chauffage les plus intéressantes.

Cette étude nous permettra de :

- Identifier la meilleure stratégie de démarrage à froid
- Identifier les paramètres de la pile qui influent le démarrage à froid
- Identifier la meilleure solution de chauffage pour un démarrage à froid.
- Explorer les limites des solutions de chauffage proposées dans la littérature

3.1 La stratégie "Garder au chaud" ou "Chauffer au démarrage"

L'objectif de cette première étude est de comparer les besoins énergétiques et le temps de chauffage des deux stratégies :

- **"Garder au chaud"** : Une fois que la pile à combustible est en arrêt et si la température ambiante se trouve en dessous de sa température minimale de fonctionnement (T_{fmin}), le système de gestion thermique doit commencer à fonctionner de façon anticipée (sans attendre le redémarrage de la pile) pour maintenir la température de la pile aux alentours de sa T_{fmin} pendant son arrêt.

- **"Chauffer au démarrage"** : Une fois que la PEMFC est en arrêt, sa température diminue jusqu'à atteindre la température ambiante. Au démarrage, un système d'apport de chaleur est requis pour élever la température de la pile à combustible (Figure 3.1).

Chaque PEMFC a sa plage de température de fonctionnement : $T_{fcmin} < T_{fc} < T_{fcmax}$, qui est fournie par le fabricant. T_{fc} et T_{fcmax} représentent respectivement la température de la PEMFC et la température maximale de fonctionnement de la PEMFC.

3.1.1 Description du système :

Dans le but de comparer les deux stratégies "Garder au chaud " et "Chauffer au démarrage", on a considéré un système basé sur un apport externe de chaleur (Résistance chauffante couplée à un circuit fluidique). Le système est composé principalement d'une pile à combustible de type PEM, d'une batterie et d'un système de chauffage. Le système de chauffage est composé d'une résistance chauffante plongée dans un circuit fluidique à base de liquide antigel. Les transferts de chaleur sont assurés par le fluide antigel chauffé et pompé à travers un circuit fluidique pour chauffer la pile à travers un échangeur de chaleur (Figure 3.1).

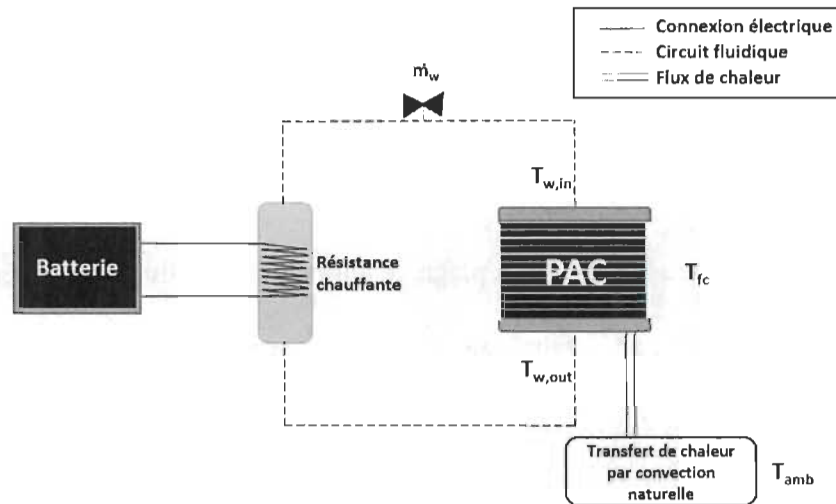


Figure 3.1 Schéma général de l'architecture du système de gestion thermique de la pile à combustible

Pour comparer les deux stratégies "Garder au chaud " et "Chauffer au démarrage", on a modélisé le système présenté précédemment. Une fois que le modèle est fonctionnel, on peut comparer les performances des deux stratégies en simulation.

3.1.2 Modélisation du système :

Le modèle est divisé en deux parties : un modèle électrique décrivant l'alimentation électrique du système de chauffage et un modèle thermique décrivant le transfert de chaleur entre l'élément chauffant, le fluide caloporteur, la pile et l'environnement. La PEMFC est habituellement connectée à la batterie avec une topologie en série afin de la charger et d'alimenter le moteur électrique. Néanmoins, le système de propulsion du véhicule n'est pas considéré dans cette étude.

La représentation énergétique macroscopique (REM) a été choisie pour représenter le modèle analytique afin de mettre en évidence les propriétés énergétiques du système (accumulation, conversion et distribution d'énergie). Cet outil permet l'ajout d'une couche

graphique entre l'aspect mathématique du modèle et le système réel afin de donner une vue synthétique et une vision fonctionnelle, facilitant la lecture du modèle [119]. De plus, la commande par inversion du modèle peut être systématiquement déduite de la REM en utilisant certaines règles d'inversion. Plus de détails sur cet outil de représentation graphique sont présents en annexes D.

Partie électrique :

Dans cette étude, on considère une batterie Lithium permettant l'alimentation électrique du système de chauffage. Le modèle thermique de la batterie n'est pas considéré dans cette étude. Le modèle électrique de la batterie Lithium est présenté par l'équation suivante :

$$V = V_{oc} - r i \quad (3.1)$$

Avec r , V_{oc} et i sont respectivement la résistance interne de la batterie, la tension en circuit ouvert et le courant délivré par la pile.

La REM est utilisée pour représenter les équations analytiques du système. Chaque équation est présentée par un bloc dépendant des propriétés énergétiques de l'équation (Source d'énergie, accumulation, conversion ou distribution d'énergie). La REM permet de présenter les équations par différents blocs de différentes couleurs et formes afin de différencier chaque propriété énergétique. Plus d'informations sont présentes en annexe D sur la façon de présenter un modèle analytique par les blocs REM. Au formalisme REM, une batterie se représente par un élément source. La batterie est représentée par une source de tension et le convertisseur statique permettant de contrôler le courant fourni à la résistance chauffante est représenté par un élément de conversion mono-physique électrique-électrique (équation (3.2)) (Figure 3.2).

$$\begin{cases} V = \alpha V_{ch} \\ i_{ch} = \alpha i \end{cases} \text{ avec } 0 < \alpha < 1 \quad (3.2)$$

Avec α , V_{ch} et i_{ch} sont respectivement le rapport cyclique du convertisseur, la tension en sortie du convertisseur et le courant en sortie du convertisseur.

La puissance électrique en sortie du convertisseur est convertie en puissance thermique par l'élément chauffant (équation (3.3)).

$$P_{he} = R i_{ch}^2 \quad (3.3)$$

Avec P_{he} et R sont respectivement, la puissance thermique de l'élément chauffant et la résistance de l'élément chauffant.

Un bloc REM impose l'utilisation d'une variable d'action et d'une variable de réaction. La multiplication des deux variables doit présenter une puissance. Pour le cas de l'équation (3.3), la multiplication des deux variables R et i ne présente pas une puissance. Par conséquent, on s'est basé sur le flux d'entropie pour résoudre ce problème [120]. Le flux d'entropie ΔS est cohérent avec la REM puisque le résultat de multiplication de cette variable et de la température est égal à une puissance (équation (3.4)) [120, 121]. Pour plus d'information sur le flux d'entropie, consultez l'annexe D. Le flux d'entropie permet de présenter l'équation (3.3) sous cette forme :

$$\Delta S_{he} = \frac{R i_{ch}^2}{T_w} \quad (3.4)$$

Où T_w et ΔS_{he} présentent respectivement la température moyenne du fluide caloporteur et l'entropie de la puissance thermique délivrée par l'élément chauffant.

L'équation (3.4) présente la relation entre la puissance délivrée par l'élément chauffant et la température du fluide caloporteur. Cette équation sera présentée par un élément de

conversion multiphysique (cercle orange) puisqu'elle présente une conversion d'énergie entre le domaine électrique et le domaine thermique (Figure 3.2).

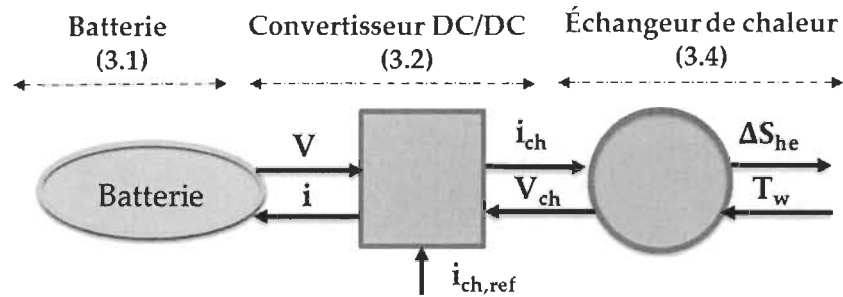


Figure 3.2 REM de la partie électrique

Partie thermique :

La partie électrique de la PEMFC ne sera pas considérée pour cette étude. La PEMFC ne sera présentée que par sa partie thermique, ce qui satisfait les exigences de l'étude. Les propriétés thermiques de la PEMFC, les paramètres de transfert de chaleur, les propriétés de la batterie et de l'élément chauffant sont énumérés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Propriétés thermiques de la PEMFC et les paramètres de transfert de chaleur du système

Paramètres		Valeurs
PEMFC	N	36 cellules
	P_{max}	500 W
	m_{fc}	12 [kg]
	C_{fc}	700 [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
	$T_{fc,min}$	5 °C
	$T_{fc,max}$	60 °C
Élément chauffant	$P_{he max}$	5 KW
	R	50 Ω
Batterie	r	1.8 mΩ
	V	26 V
	Capacité	30 Ah
Convection naturelle entre la PEMFC et l'environnement	h_{nc}	5 [W·K ⁻¹ ·m ⁻²]
	S_{nc}	0.24 [m ²]

Tableau 3.1 (Suite)

Paramètres	Valeurs	
Convection forcée entre le fluide caloporteur et la PEMFC	C_w	4200 [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
	m_w	7.2 [kg]
	h_{cw}	1934 [W·K ⁻¹ ·m ⁻²]
	S_{cw}	0.5962 [m ²]
	\dot{m}_w	0.055 [kg·s ⁻¹]

Côté thermique, le système est modélisé par des équations différentielles décrivant le transfert de chaleur entre la résistance chauffante, le fluide caloporteur, la PEMFC et l'environnement [109]. Le modèle analytique thermique a été adapté à la REM en utilisant le flux d'entropie (annexe D).

$$\begin{cases} T_w = T_{w0} + \frac{1}{m_w C_w} \int (\Delta S_{he} - \Delta S_w) T_w dt \\ T_{fc} = T_{fc0} + \frac{1}{m_{fc} C_{fc}} \int (\Delta S_{w2} - \Delta S_{amb}) T_{fc} dt \end{cases} \quad (3.5)$$

Avec m_{fc} , C_{fc} , T_{fc} , ΔS_w , m_w , C_w , T_w , ΔS_{he} et ΔS_{amb} sont respectivement la masse de la pile, la chaleur spécifique moyenne de la pile, la température moyenne de la pile, l'entropie du taux de transfert de chaleur entre la pile et le fluide caloporteur, la masse du fluide caloporteur, la chaleur spécifique du fluide caloporteur, la température moyenne du fluide caloporteur, l'entropie de la puissance électrique délivrée par l'élément chauffant et l'entropie du taux de transfert de chaleur entre la pile à combustible et l'environnement.

L'entropie du taux de transfert de chaleur entre la pile à combustible et le fluide caloporteur est présentée par les équations (3.6) et (3.7).

$$\begin{cases} \Delta S_w = \frac{K_w}{T_w} (T_w - T_{fc}) \\ \Delta S_{w2} = \frac{K_w}{T_{fc}} (T_w - T_{fc}) \end{cases} \quad (3.6)$$

$$K_w = \dot{m}_w C_w \left[1 - \exp\left(\frac{-h_{cw} S_{cw}}{\dot{m}_w C_w}\right) \right] \quad (3.7)$$

Avec h_{cw} , S_{cw} , \dot{m}_w sont respectivement le coefficient d'échange thermique par convection forcée, la surface de transfert de chaleur et le débit massique du fluide caloporteur.

L'équation (3.8) décrit l'entropie du taux de transfert de chaleur entre la pile à combustible et l'environnement.

$$\Delta S_{amb} = \frac{h_{nc} S_{nc}}{T_{fc}} (T_{fc} - T_{amb}) \quad (3.8)$$

Avec h_{nc} , S_{cn} , T_{amb} sont respectivement le coefficient d'échange thermique par convection, la surface d'échange ou surface extérieure de la pile à combustible et la température ambiante. Les différentes équations de la partie thermique sont représentées par la REM (Figure 3.3).

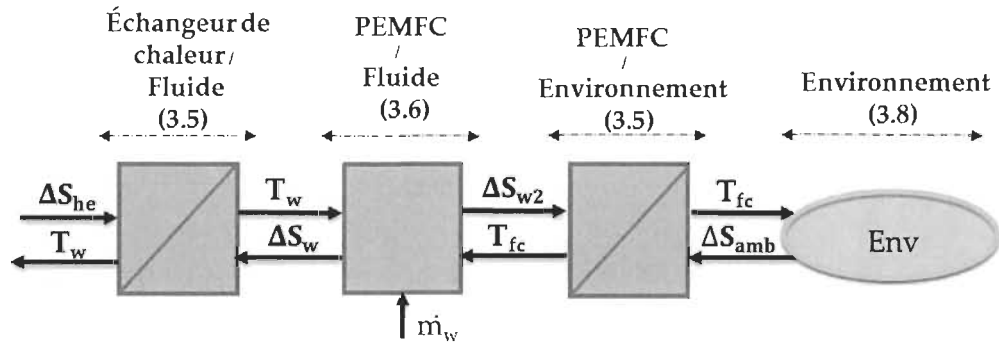


Figure 3.3 REM de la partie thermique

REM du système complet

L'interconnexion des éléments précédemment présentés conduit à une REM globale du système de gestion thermique de la pile à combustible (Figure 3.4). Le modèle montre que nous ne possédons pas de moyen d'action direct sur la température de la pile à combustible. Les seules entrées de réglage dans le système sont le courant délivré par la batterie et le débit

massique du fluide caloporteur. Ainsi, nous disposons de deux variables de réglage et nous pouvons donc contrôler deux grandeurs physiques. Par contre, le débit du fluide caloporteur est considéré constant. Par conséquent, la température de la pile sera contrôlée en agissant sur le courant délivré par les batteries ce qui revient à contrôler la puissance thermique de l'élément chauffant. Au final, chaque bloc du modèle REM sera inversé afin de développer la structure maximale de commande. Les blocs des convertisseurs sont inversés directement, par contre on a eu recours aux correcteurs pour inverser les éléments d'accumulation d'énergie (Figure 3.4). Pour plus d'information sur la commande par inversion, consultez l'annexe D.

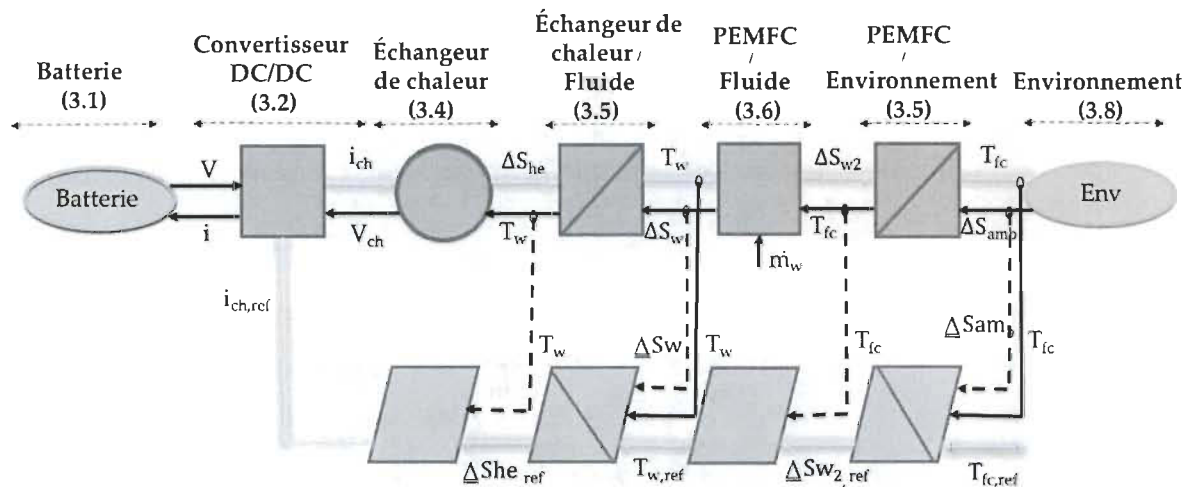


Figure 3.4 REM globale du système de gestion thermique de la pile à combustible

Pour le système précédemment présenté, on s'est basé sur les hypothèses suivantes :

- La température initiale de la pile à combustible (T_{fc0}), la température initiale du fluide (T_{w0}) et la température de l'environnement extérieur (T_{amb}) sont connues ;
- Le débit du fluide caloporteur est considéré constant ;
- L'échange thermique entre l'élément chauffant et le fluide caloporteur est parfait

3.1.3 Résultats de simulation et discussions

Dans cette section, le modèle représenté par la REM est utilisé pour comparer les performances des deux stratégies de démarrage à froid. Les deux stratégies seront comparées en termes de besoins énergétiques et temps de chauffage. Pour ce faire, deux scénarios différents sont considérés :

- Pour la stratégie "Garder au chaud", T_{fc0} , T_{w0} et T_{amb} sont fixées à l'avance et le modèle proposé est utilisé pour déterminer la puissance et l'énergie nécessaires pour maintenir T_{fc} autour de T_{fcmin} pendant l'arrêt de la PEMFC. Par exemple, pour T_{amb} égale à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, le système de gestion thermique choisie une puissance de chauffage de 383 W pour maintenir T_{fc} autour T_{fcmin} . Le système de gestion thermique choisie la puissance de chauffage dépendamment de T_{amb} , T_{fc0} , T_{w0} .
- Pour la stratégie "Chauffer au démarrage", T_{amb} est fixée à l'avance. Nous supposons que la PEMFC démarre à une température donnée et que le modèle détermine les besoins énergétiques et le temps de chauffage pour atteindre T_{fcmin} . Pour la stratégie "Chauffer au démarrage", la puissance de chauffage maximale (5 KW) est utilisée pour élever T_{fc} jusqu'à T_{fcmin} le plus rapidement possible.

Dans le but de comparer les deux stratégies, une série de simulation a été effectuée. On a commencé par présenter l'évolution de la température de la pile après l'arrêt du véhicule à T_{amb} égale à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La Figure 3.5 montre qu'à l'arrêt, la pile est chaude. Les basses températures refroidissent la pile par convection naturelle. Quand T_{fc} atteint T_{fcmin} , la stratégie "Garder au

chaud" maintient T_{fc} autour T_{fcmin} (courbe rouge). Par contre T_{fc} continue à descendre en dessous de T_{fcmin} pour la stratégie "Chauffer au démarrage".

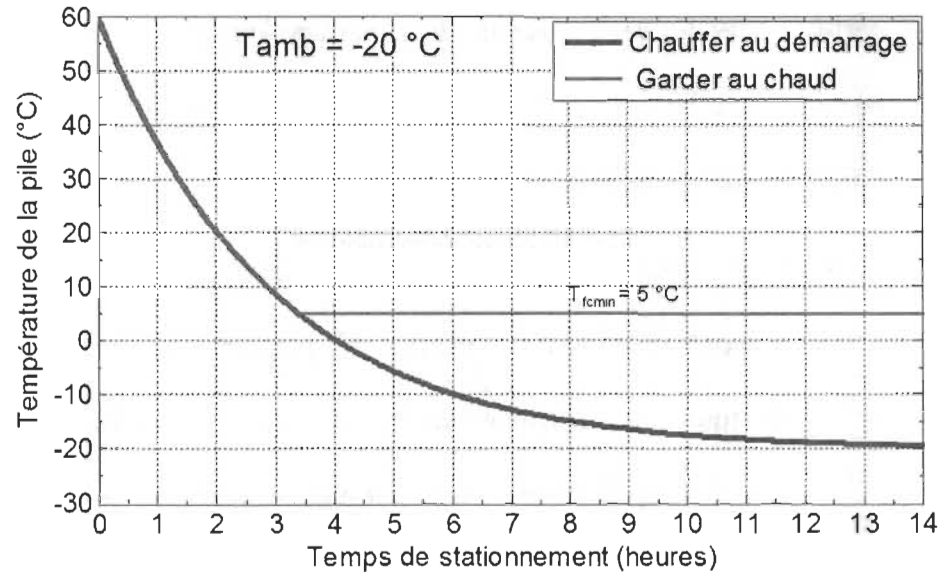
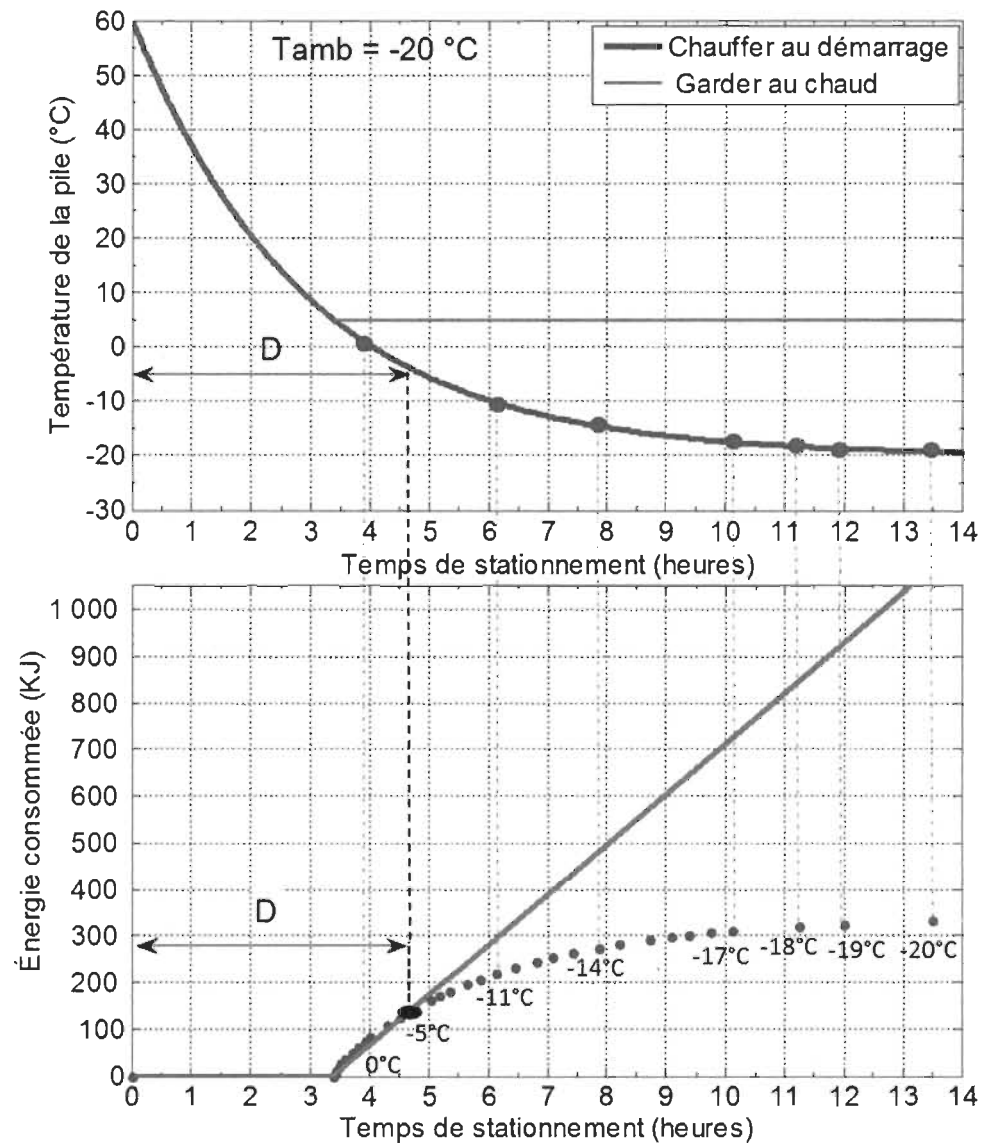


Figure 3.5 Évolution de la température de la pile après l'arrêt du véhicule ($T_{fcmin} = 5\text{ °C}$)

La Figure 3.6 présente une comparaison entre les deux stratégies en termes d'exigences énergétiques ($T_{amb} = -20\text{ °C}$). Les exigences énergétiques de la stratégie "Garder au chaud" montrent une pente positive puisque cette stratégie consomme de l'énergie en continu pendant le stationnement du véhicule. Afin d'avoir la même base de comparaison, on a présenté par les points bleus les exigences énergétiques de la stratégie "Chauffer au démarrage" pour différente température initiale de la pile. Pour les deux stratégies, T_{amb} égale à -20 °C.

Figure 3.6 Énergie consommée par les deux stratégies à -20 °C

Il est clair que les exigences énergétiques de la stratégie "Chauffer au démarrage" dépendent fortement de la température initiale de la pile et les exigences énergétiques de la stratégie "Garder au chaud" dépendent fortement de la période de stationnement. La Figure 3.6 montre qu'il existe une durée de stationnement équilibre "*D*" où la stratégie "Chauffer au démarrage" devienne plus avantageuse que la stratégie "Garder au chaud" en termes de consommation d'énergie.

Pour mieux comparer les besoins énergétiques des deux stratégies, les simulations sont refaites avec différentes T_{amb} . La consommation totale d'énergie des deux stratégies est directement affectée par T_{amb} et la Figure 3.7 montre qu'une augmentation de T_{amb} provoque une augmentation significative de D (d'environ 15 heures à une température ambiante passant de -20 °C à 0 °C). On conclut donc que la durée de stationnement équilibre " D " est fortement dépendant de la température ambiante.

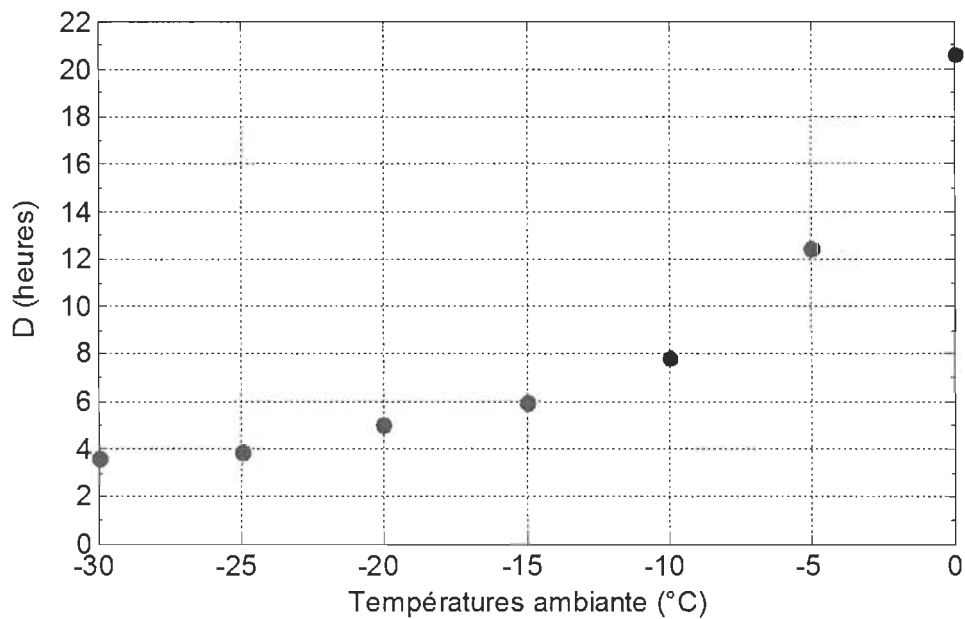


Figure 3.7 Évolution de D en fonction de T_{amb}

Après avoir comparé les exigences énergétiques, on s'intéresse dans la suite à comparer le temps de chauffage des deux stratégies. Dans cette étude, on suppose qu'une fois T_{fc} atteint T_{fcmin} , la pile à combustible peut démarrer. Pour la stratégie "Garder au chaud", la pile à combustible est toujours prête à démarrer parce que T_{fc} est toujours dans la gamme de températures de fonctionnement de la pile ($T_{fcmin} < T_{fc} < T_{fcmax}$). Pour la deuxième stratégie "Chauffer au démarrage", une puissance de chauffage élevée est nécessaire pour élever T_{fc} jusqu'à T_{fcmin} pendant un certain temps de chauffage (t_s). La Figure 3.8 présente l'évolution de t_s pour différente T_{fc0} . Pour les simulations de la Figure 3.8, T_{fc0} égale à T_{amb} . On remarque que

la diminution de T_{fc0} provoque une augmentation significative de t_s (environ 101 secondes pour une chute de T_{fc0} de 0 °C à -40 °C). Nous concluons que t_s est fortement dépendante de la température initiale de la pile, de la puissance de chauffage et de la masse thermique de la pile. De toute évidence, la stratégie "Garder au chaud" est toujours plus avantageuse que la stratégie "Chauffer au démarrage" en terme de temps de démarrage.

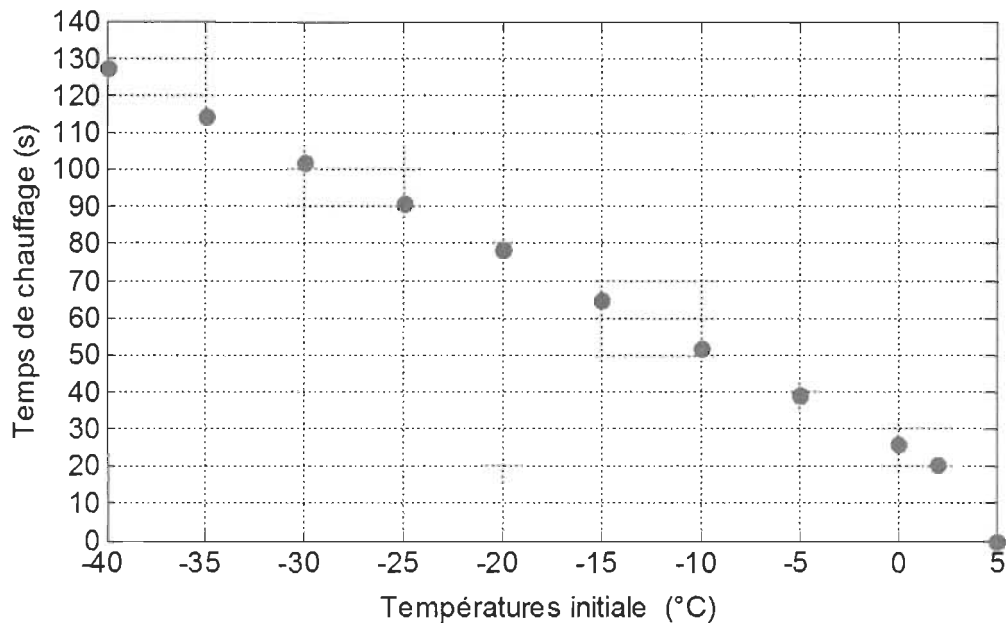


Figure 3.8 Évolution du temps de chauffage de la stratégie "Chauffer au démarrage" pour différentes T_{fc0}

Les résultats de cette étude ont été présentés dans un article de conférence (annexe B) [12].

3.1.4 Conclusion de l'étude

Cette étude nous a conduit à conclure que la stratégie "Garder au chaud" est toujours plus avantageuse que la stratégie "Chauffer au démarrage" en termes de temps de chauffage. On a pu constater aussi que la stratégie "Chauffer au démarrage" exige moins d'énergie que la stratégie "Garder au chaud" lorsque le véhicule est en stationnement pendant une longue période. Pour conclure, la stratégie "Garder au chaud" est plus efficace pour un stationnement

à court terme, mais pourrait s'avérer inefficace pour un stationnement à long terme. La stratégie "Chauffer au démarrage" nécessite moins d'énergie que la première stratégie pour un stationnement à long terme, mais elle présente un temps de chauffage relativement long par rapport à la première stratégie. En conséquence, nous concluons qu'il n'existe pas une stratégie meilleure sur tous les niveaux. La stratégie "Garder au chaud" peut être utile pour une application dont on connaît le temps de stationnement. Par contre, elle peut être coûteuse en termes d'exigences énergétiques pour une application automobile puisqu'on ne peut pas prévoir le temps de stationnement qui est un facteur lié au comportement de l'utilisateur. Pour conclure, la stratégie "Chauffer au démarrage" semble mieux adaptée au problème de démarrage à froid des véhicules à pile à combustible. Nous allons donc considérer cette stratégie pour la suite des travaux (Figure 3.9).

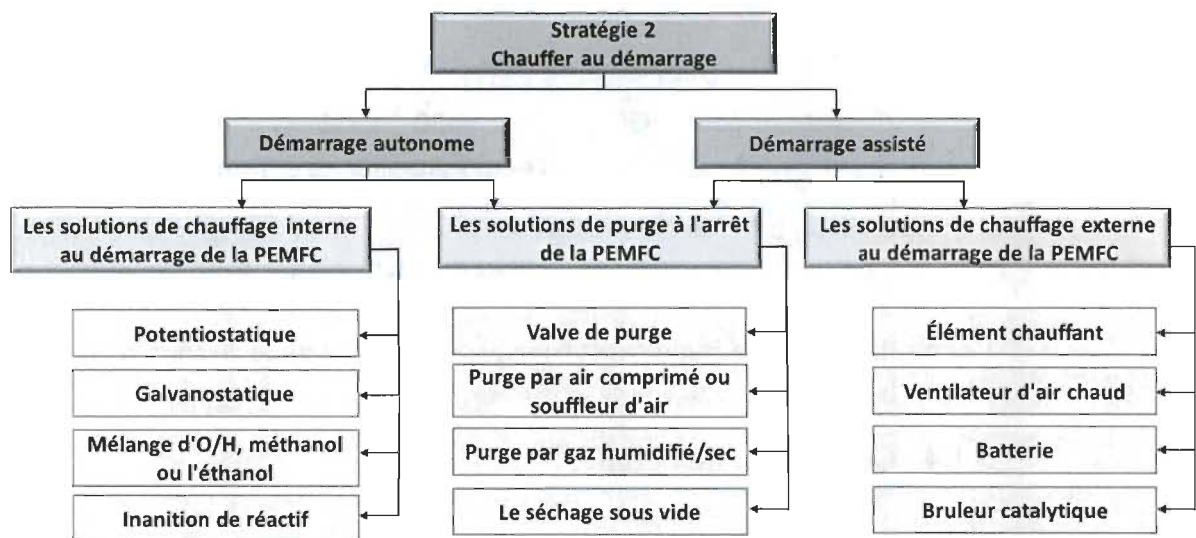


Figure 3.9 Les différentes solutions appropriées à la stratégie "Chauffer au démarrage"

La stratégie "Chauffer au démarrage" présente habituellement deux phases. Une phase de purge à l'arrêt de la PEMFC et une phase de chauffage au démarrage du système (Figure 3.9). Les solutions de purge ont presque les mêmes capacités à éliminer la majeure partie d'eau à l'arrêt de la PEMFC [10]. Par contre, les solutions de chauffage n'ont pas les mêmes

performances en termes de temps de chauffage et exigences énergétiques. La stratégie "Chauffer au démarrage" se divise en deux catégories qui dépendent de la source de chaleur. La première catégorie propose un démarrage assisté en se basant sur les solutions de chauffage externe et la deuxième catégorie propose un démarrage autonome en se basant sur les solutions de chauffage interne (Figure 3.9). La littérature nous a montré que les solutions de chauffage externe sont efficaces en terme de quantité de chaleur fournie rapidement pour chauffer la pile, mais ils présentent quelques inconvénients tels que la non-uniformité de la température dans la pile, la diminution de l'efficacité énergétique du système et l'addition du poids, de volume et de coût supplémentaire au système pile à combustible [10]. En plus, les organismes qui fixent les exigences de démarrage à froid des FCEVs recommandent le démarrage autonome à basse température [6]. Par conséquent, les travaux de recherche sont orientés aux solutions de chauffage interne en se basant sur l'exploitation de la chaleur générée par la réaction exothermique dans la pile (Figure 3.10).

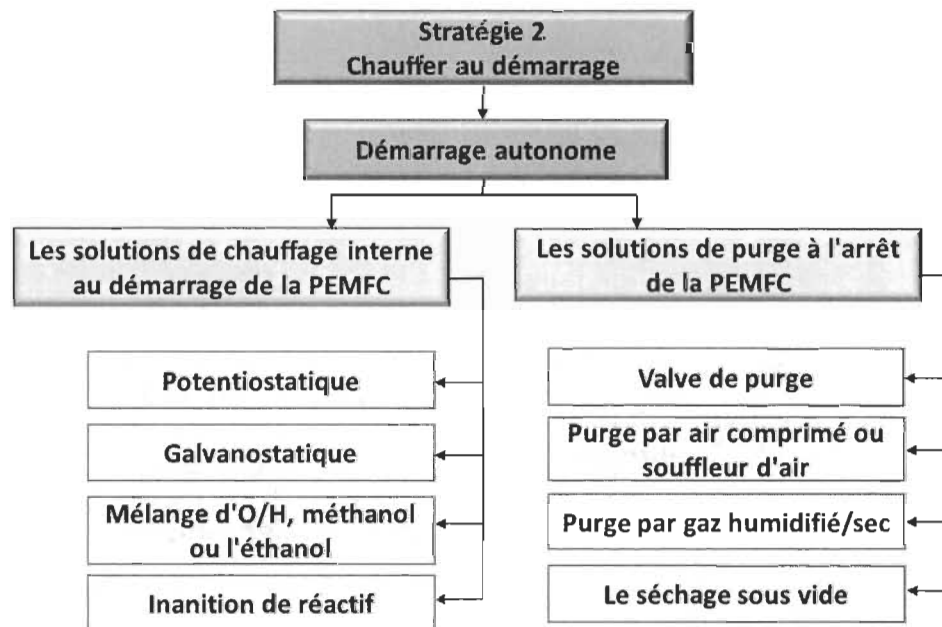


Figure 3.10 Les solutions de démarrage autonome pour la stratégie "Chauffer au démarrage"

Nous avons conclu après exploration des différentes solutions de chauffage interne que les solutions potentiostatique et galvanostatique sont les plus prometteuses parmi les solutions de chauffage interne [10, 28]. Par conséquent, on s'intéresse dans la prochaine étude à comparer les deux solutions de chauffage :

Galvanostatique : Il se résume à fixer le courant de la pile et par conséquent une variation de la tension de la cellule selon sa courbe de polarisation, ce qui favorise la production de la chaleur dans la pile à combustible (Figure 3.11).

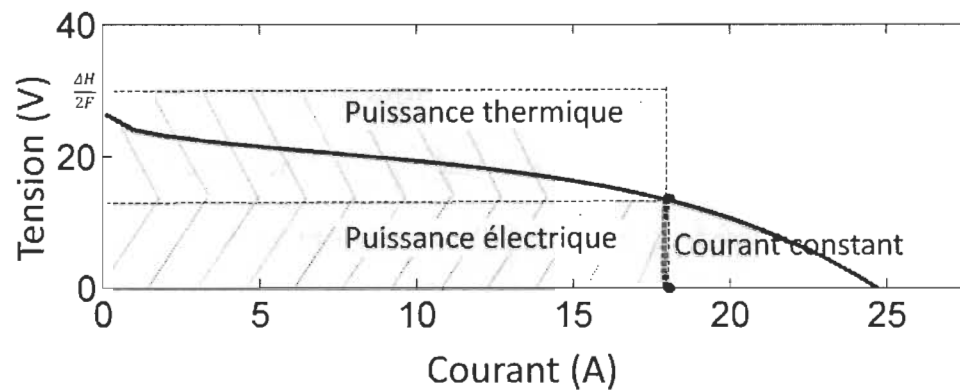


Figure 3.11 Schéma explicatif du démarrage galvanostatique

Potentiostatique : Il se résume à fixer la tension de la pile et par conséquent une augmentation drastique de la densité de courant de la cellule, ce qui favorise la production de la chaleur dans la cellule (Figure 3.12).

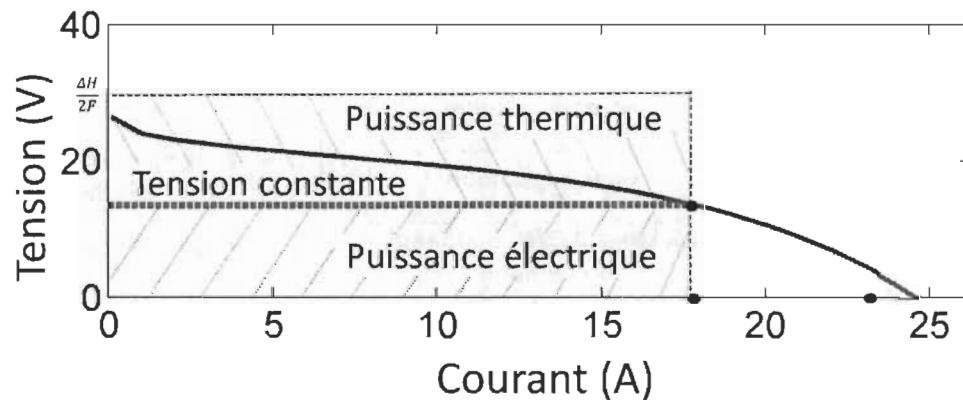


Figure 3.12 Schéma explicatif du démarrage potentiostatique

3.2 La solution de chauffage potentiostatique ou galvanostatique

Les différents travaux de recherche qui proposent un démarrage Potentiostatique ou galvanostatique se basent sur de différents modèles de PEMFC. Les travaux de modélisation de la PEMFC s'intéressent à modéliser les phénomènes physiques complexes tels que le transport d'eau dans la PEMFC, la formation de la glace dans la couche catalytique cathodique, les réactions électrochimiques, les échanges thermiques de la PEMFC et plusieurs autres phénomènes. L'interaction entre ces différents domaines physiques pousse les chercheurs à se baser sur de différentes hypothèses dépendamment de l'utilisation du modèle. Ces modèles permettent de simuler avec plus ou moins de précision le comportement non linéaire de la PEMFC et l'évolution dynamique de ces paramètres tout au long du démarrage, mais ils ne prennent pas en considération la dégradation de la PEMFC qui est un facteur difficile à modéliser et qui influe considérablement les performances de la PEMFC. La variété des modèles proposés et les différentes hypothèses utilisés influent considérablement les résultats de simulation du démarrage potentiostatique ou galvanostatique présentés dans la littérature. Par conséquent, on a choisi de comparer les performances du démarrage potentiostatique et galvanostatique en se basant sur une approche expérimentale. L'étude comparative nous permettra d'identifier la meilleure stratégie de démarrage autonome et d'explorer ses limites. Avant de comparer les deux solutions potentiostatique et galvanostatique expérimentalement, une étude paramétrique du système PEMFC est nécessaire. L'étude paramétrique nous permettra d'analyser le comportement de la PEMFC à basse température et d'explorer l'influence de ses paramètres (pression de l'anode, vitesse des ventilateurs, purge, etc) sur les performances de démarrage à froid (temps de chauffage et exigences énergétiques).

3.2.1 Étude paramétrique du système PEMFC

Pour cette étude paramétrique, il faut considérer une solution de chauffage interne (potentiostatique ou galvanostatique) pour générer de la chaleur dans la pile. Les solutions de chauffage interne sont généralement économiques en termes d'énergie consommée. Par contre, leur performance en termes de temps de chauffage reste à explorer. Plusieurs paramètres de la PEMFC peuvent influencer le flux de chaleur générée par la pile, ce qui revient à influencer le temps de chauffage lors du démarrage à froid. Par conséquent, l'objectif défini pour cette étude est d'identifier les paramètres de la PEMFC qui influent le temps de chauffage lors du démarrage à froid. Les paramètres étudiés dans cette étude sont présentés par le diagramme ci-dessous.

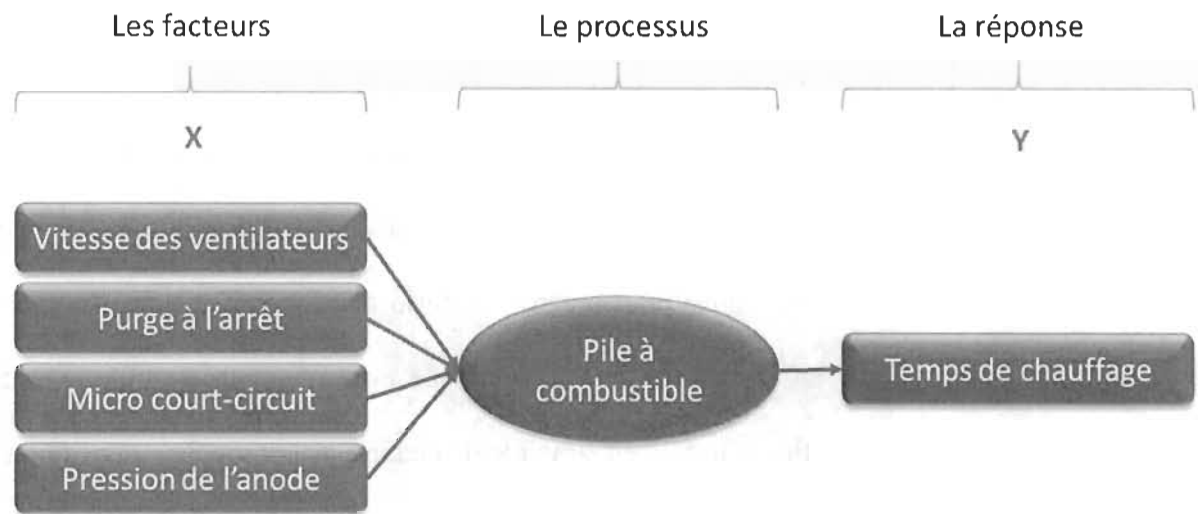


Figure 3.13 Les facteurs et la réponse du plan d'expérience

Le mode tension constante (potentiostatique) est considéré pour cette étude paramétrique, afin d'avoir une tension fixe pour tous les tests. On a pu utiliser le mode galvanostatique qui fixe aussi le courant de la pile, mais l'objectif pour cette étude est d'identifier les paramètres qui influent le démarrage à froid des PEMFCs quel que soit le mode de démarrage. Le plus

important est que le mode de démarrage choisi soit basé que sur la chaleur interne de la pile et qu'il considère des paramètres fixes (courant ou tension) afin d'avoir la même base de comparaison pour tous les tests. Afin de visualiser l'influence des différents facteurs sur le temps de chauffage, une tension fixe de 14.2 V (0,39/cellule) est choisie. Cette valeur de tension correspond à la tension nominale de la PEMFC utilisée selon ses spécifications techniques (Tableau 3.2). Dans la prochaine section, on présentera une étude expérimentale approfondie sur l'influence de la tension et du courant de la PEMFC sur le temps de chauffage et les exigences énergétiques.

Un plan d'expérience a été établi afin de déterminer les facteurs (X) qui minimisent le temps de chauffage (Y). Pour cette étude, un plan d'expérience complet a été établi avec quatre facteurs et deux niveaux par facteur de manière simple, sans utilisation de logiciel spécifique. La méthode utilisée est basée sur l'analyse graphique. Dans la suite, on présentera le banc d'essai, le protocole expérimental et les résultats expérimentaux.

3.2.1.1 Banc d'essai

Dans le but d'atteindre les objectifs définis pour cette étude, un banc d'essai a été développé à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH). Le banc d'essai est composé d'une PEMFC atmosphérique d'une puissance nominale de 500 W. Il est important de mentionner que la PEMFC utilisée dans le banc d'essai n'est pas neuve. L'information sur sa durée de vie qui est normalement mesurée par le nombre d'heures de fonctionnement n'était pas disponible. La Figure 3.14 présente les courbes de polarisation et de puissance de la PEMFC en question à température ambiante. Les spécifications techniques de la PEMFC utilisée sont présentées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Spécifications techniques de la PEMFC utilisée

Type de la pile à combustible	PEM atmosphérique
Nombre de cellules	36
Surface de la membrane	54 cm ²
Puissance maximale	500 W
Performance nominale	14.2 V à 35A
Tension de la vanne d'alimentation de H ₂	12 V
Tension de la vanne de purge	12 V
Tension des ventilateurs	12 V
Réactifs	Hydrogène et Air
Température maximale de fonctionnement	65 °C
Température minimale de fonctionnement	0 °C
Pression d'hydrogène	0.45-0.55 bar
Humidification	auto-humidifiée
Air de refroidissement	Ventilateur de refroidissement
Poids	2,520 Kg (± 0.05 Kg)
Dimension	13 cm × 26.8 cm × 12.25 cm
Débit d'H ₂ à la puissance maximale	6.5 L.min ⁻¹
Temps de démarrage à 25 °C	≤ 30 s
Efficacité	40% à 14,2 V
Tension minimale de fonctionnement	10 V

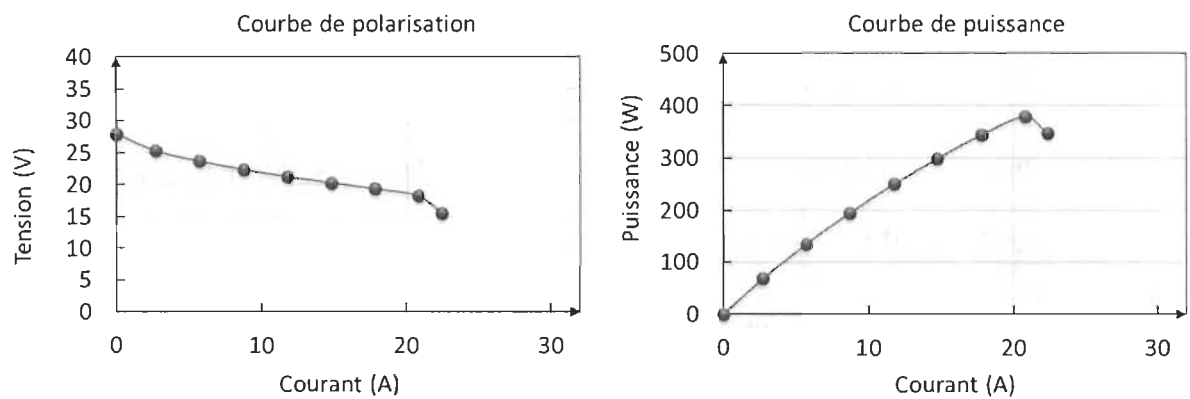


Figure 3.14 Courbes de polarisation et de puissance de la PEMFC utilisée dans le banc d'essai à 25 °C

La pression de la PEMFC côté anode est fixée à 1.45 bar comme l'indique le constructeur. Côté cathode, la pression est égale à la pression atmosphérique (1 bar). La différence de pression entre l'anode et la cathode ne doit pas dépasser 0.6 bar pour éviter d'endommager la membrane. La PEMFC est équipée de deux ventilateurs permettant d'alimenter la PEMFC en oxygène et de la refroidir en cas de surchauffe. En outre, la PEMFC est équipée d'un système de purge basé sur une valve permettant de purger l'eau générée par la réaction exothermique. La procédure de purge est divisée en deux phases. Une première phase qui exige l'activation de la valve de purge pendant 10 millisecondes chaque 10 s au cours du fonctionnement de la PEMFC. Cette phase est commune pour toutes piles à combustible puisqu'elle permet d'évacuer l'eau et les impuretés produites par la pile au cours de son fonctionnement. La deuxième phase de purge est liée aux conditions hivernales et elle se résume à purger la PEMFC après son arrêt pendant 90 s (annexe E). Cette procédure de purge à l'arrêt permet de diminuer le potentiel de congélation de la PEMFC à basse température [52]. La PEMFC peut être aussi court-circuitée au cours de son fonctionnement, ce qui favorise la production d'eau et la chaleur. L'eau et la chaleur générées favorisent généralement l'humidification de la membrane et améliorent les performances de la pile.

Le contrôle de la valve de purge, la vitesse des ventilateurs, la valve d'hydrogène, le court-circuit et l'acquisition des données (température, courant, tension, flux d'hydrogène) sont effectués à travers un contrôleur programmable NI CompactRIO 9022. Le contrôleur NI est configurable à travers une interface LABVIEW. Une charge programmable manufacturée par la société BK Precision d'une puissance maximale de 1200 W est connectée à la PEMFC afin d'émuler le comportement d'un moteur électrique. La PEMFC est placée dans une chambre froide afin de simuler les conditions hivernales (Figure 3.15).

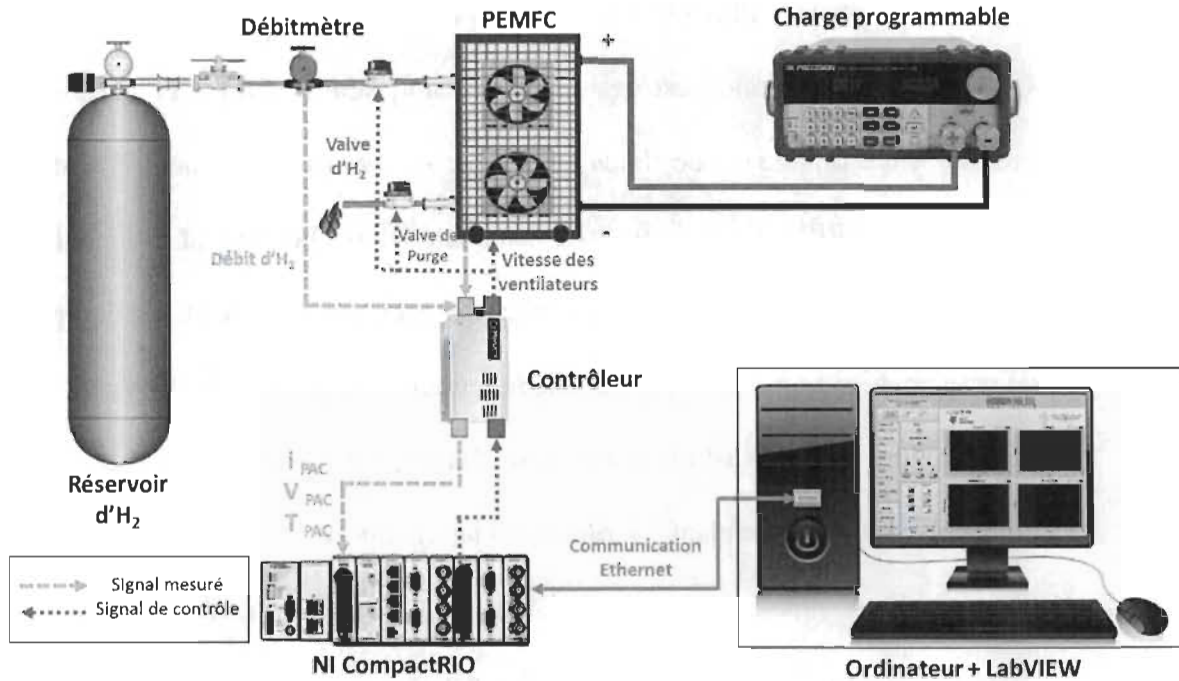


Figure 3.15 Banc d'essai

Le banc d'essai conçu pour cette étude permet de contrôler :

- La tension de la pile
- Le courant délivré par la pile
- La puissance délivrée par la pile
- La vitesse des ventilateurs de pile
- La durée et la fréquence de purge
- La valve d'hydrogène
- La pression de l'anode
- La durée et la fréquence du court-circuit

Le banc d'essai est équipé de quatre capteurs de température, placés sur les quatre coins de la pile, afin de surveiller l'uniformité de la température de la pile. De même, le banc d'essai dispose d'un capteur pour mesurer le courant de la pile, un capteur pour mesurer la tension de

la pile et un capteur pour mesurer le débit d'hydrogène. Les données de ces différents capteurs sont affichées en temps réel par une interface LabVIEW à travers un contrôleur programmable NI CompactRIO 9022. L'interface graphique développée sur LabVIEW permet de suivre l'évolution du courant, tension, débit d'H₂ et température de la pile et de sauvegarder les données collectées lors des expériences (Figure 3.16).

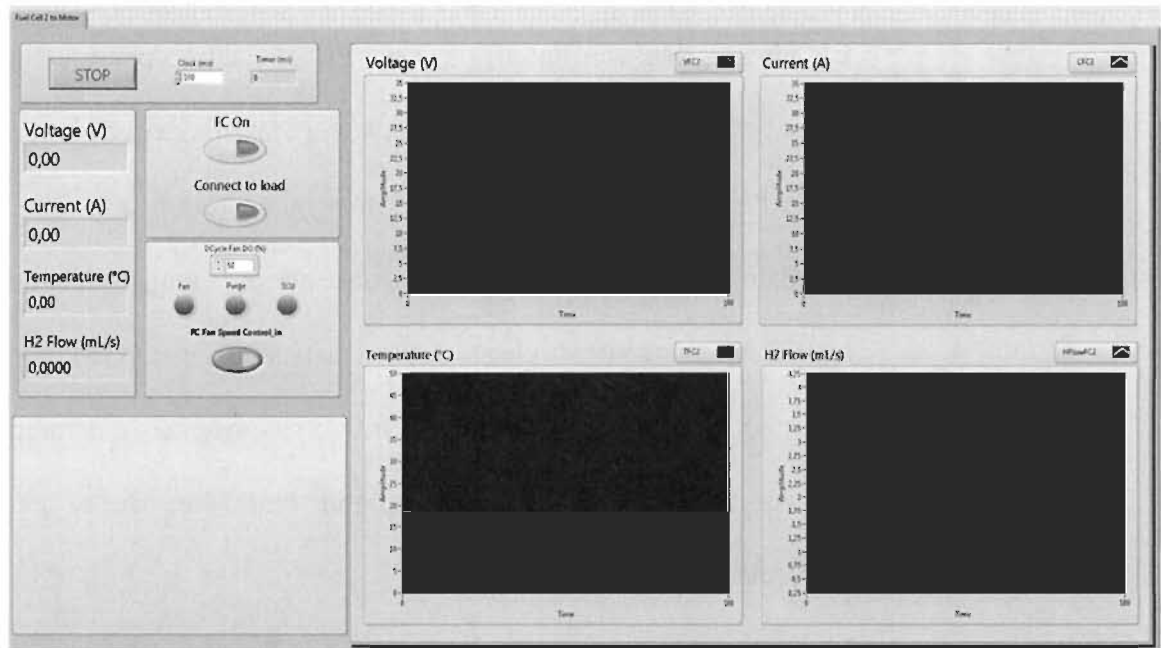


Figure 3.16 Interface LabVIEW

3.2.1.2 Protocole expérimental

Étape 1 : Établir l'objectif de l'expérience

L'objectif est d'identifier la combinaison de paramètres qui minimisent le temps de chauffage. Le temps de chauffage est le temps d'évolution de la température de la PEMFC de -20 °C à 0 °C. La température initiale (-20 °C) est la température ambiante considérée pour tous les tests. La température initiale de -20 °C est la température de référence, fixée par les différents organismes internationaux, pour le démarrage à froid des FCEVs. La température

finale (0 °C) est la température minimale de fonctionnement de la PEMFC et elle est fixée par le constructeur de la pile. La procédure de démarrage à froid s'arrête quand la température de la PEMFC atteint sa température minimale de fonctionnement.

Étape 2 : Identifier les facteurs

Les paramètres (ou facteurs) étudiés dans cette étude sont :

- **La vitesse des ventilateurs :** Une PEMFC atmosphérique utilise l'air pour refroidir la pile et pour fournir de l'oxygène à la cathode. La vitesse des ventilateurs de la PEMFC contrôle la quantité d'oxygène fourni à la pile. La vitesse des ventilateurs dépend fortement de la puissance et la température de la pile. À basse température, une vitesse élevée des ventilateurs augmente le flux d'air froid fournit à la pile ce qui refroidit la pile et influe sa capacité de démarrage à froid. Par conséquent, il est important d'explorer l'influence de ce paramètre sur les performances de démarrage à froid.
- **Le micro court-circuit :** Le banc d'essai conçu pour cette étude permet de court-circuiter la PEMFC en choisissant la période et la durée du court-circuit. Il est connu que le micro court-circuit fournit un pic de courant pendant une petite période ce qui permet de générer plus de chaleur et par conséquent, chauffer la pile plus rapidement. En se basant sur cette supposition, on va explorer l'influence de ce paramètre sur les performances de démarrage à froid.
- **La purge à l'arrêt :** La littérature montre l'importance de purger la pile à son arrêt. La purge à l'arrêt augmente le potentiel de démarrage à froid [50, 66, 122]. Par la suite, on va explorer l'influence de la purge à l'arrêt sur le temps de chauffage.

- **La pression de l'anode :** La valeur de la pression de l'anode est généralement fixée par le constructeur de la PEMFC. Pour la pile utilisée dans notre banc d'essai, le constructeur indique une valeur de 0.45 bar. À basse température, plusieurs phénomènes physiques apparaissent (gel, baisse de la conductivité de la membrane ...). Ces phénomènes peuvent influencer la pression interne de la pile. Par conséquent, il est important d'explorer l'influence de ce paramètre sur les performances de démarrage à froid.

Après avoir identifié les facteurs du plan expérimental, il faut attribuer différents niveaux pour chaque facteur. Les niveaux sont les valeurs attribuées à chaque facteur. Pour notre étude, on a considéré deux niveaux pour chaque facteur. Pour quatre facteurs avec deux niveaux, nous aurons 2^4 possibilités (soit 16 possibilités). Nous aurions pu choisir 3 ou 4 niveaux par facteurs, mais le nombre des possibilités serait très élevé. En plus, le modèle 2^k (k facteurs avec 2 niveaux chacun) est le plus répandu, car étant le moins prohibitif au niveau financier tout en restant performant [123].

En se basant sur la littérature et la fiche technique de la PEMFC, on a choisi deux niveaux pour chaque paramètre (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 Les niveaux des différents facteurs

Paramètres	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)	Commentaires
Vitesse des ventilateurs	35% de la vitesse maximale des ventilateurs (35% de V_{\max})	43% de la vitesse maximale des ventilateurs (43% de V_{\max})	Les ventilateurs fournissent de l'oxygène à la PEMFC. Cependant, le flux d'air froid, tiré par les ventilateurs, refroidi la pile à basse température. Par conséquent, on a effectué plusieurs tests pour identifier la vitesse minimale des ventilateurs permettant de fournir assez d'oxygène à la PEMFC pour toutes ces plages de puissance. La vitesse minimale des ventilateurs correspond au niveau bas (35% de V_{\max}). La deuxième valeur (43% de V_{\max}) est choisie pour vérifier l'impact de l'augmentation de ce paramètre sur le temps de chauffage.
Micro Court-circuit	non	oui	Le système conçu pour cette étude offre la possibilité de court-circuiter la pile en choisissant la période et la durée du court-circuit. Par conséquent, on va explorer les performances de démarrage à froid avec et sans micro court-circuit. Un micro court-circuit de 10 millisecondes est appliqué à la pile chaque 10 s au cours du démarrage.
Purge à l'arrêt	non	oui	Le système conçu pour cette étude offre la possibilité de purger la pile à l'intermédiaire d'une valve de purge en choisissant la période et la durée de purge. Par conséquent, on va explorer les performances de démarrage à froid avec et sans procédure de purge à l'arrêt de la PEMFC.
Pression de l'anode	0,45 bar	0,6 bar	Dans le but d'explorer l'influence de la pression sur les performances de démarrage à froid, on a choisi deux valeurs de pression (0.45 et 0.6 bar). La première valeur (0.45 bar) correspond à la pression indiquée par le constructeur. La deuxième valeur (0.6 bar) est la pression maximale autorisée pour éviter d'abîmer la membrane.

Étape 3 : Conception du plan d'expérience

Nous avons donc quatre facteurs avec deux niveaux chacun. Les combinaisons possibles sont représentées par le Tableau ci-dessous :

Tableau 3.4 Les tests expérimentaux

Combinaison	Vitesse des ventilateurs	Micro Court-circuit	Purge à l'arrêt	Pression
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	-	-	+	-
5	-	-	-	+
6	+	+	-	-
7	-	+	+	-
8	-	-	+	+
9	+	-	+	-
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	+	-
13	+	-	+	+
14	+	+	-	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Les (+) indiquent le niveau haut (0.6 bar par exemple pour la pression). Les (-) indiquent le niveau bas (0.45 bar par exemple pour la pression). Le plan expérimental exige 16 tests représentant tous les combinaisons possibles. Parmi les paramètres à évaluer, la vitesse des

ventilateurs correspondante à "35% de V_{\max} " présente la vitesse minimale de fonctionnement de la PEMFC. Cette vitesse permet de fournir assez d'air pour faire fonctionner la PEMFC dans toutes ces plages de puissance. En plus, elle minimise le flux d'air froid fourni à la pile à basse température. Il est évident que la réduction du flux d'air froid fourni à la pile améliore les performances de démarrage à froid, quelle que soit la valeur des autres facteurs. Cette conclusion est validée par les tests présentés par le Tableau 3.5. En diminuant la vitesse des ventilateurs de 43% de V_{\max} à 35% de V_{\max} , le temps de chauffage diminue considérablement. Cette conclusion est appuyée aussi par la littérature [27]. Par conséquent, la vitesse des ventilateurs est fixée à 35% de V_{\max} pour tous les tests. De cette façon, le nombre de tests passe de 16 à 8 tests.

Tableau 3.5 Influence de la vitesse des ventilateurs sur le temps de chauffage

Combinaison	Vitesse des ventilateurs	Micro Court-circuit	Purge à l'arrêt	Pression	Temps de chauffage
2	+	-	-	-	311,8 s
1	-	-	-	-	156,9 s
16	+	+	+	+	302.3
15	-	+	+	+	122.8

Étape 4 : Procéder à l'expérience

Après avoir établi notre plan d'expérience, il ne reste qu'à remplacer les (+) et les (-) par les valeurs ou l'état associé et collecter les résultats des 8 tests (Tableau 3.6). Plus de détails sur la procédure expérimentale sont présents en annexe E.

Tableau 3.6 Temps de chauffage des différentes combinaisons

Combinaison	Vitesse des ventilateurs	Micro Court-circuit	Purge à l'arrêt	Pression	Temps de chauffage (Y)
1	35% de V_{\max} (-)	Non (-)	Non (-)	0.45 bar (-)	133,4 s
6	35% de V_{\max} (-)	Non (-)	Non (-)	0.6 bar (+)	126.5 s
5	35% de V_{\max} (-)	Non (-)	Oui (+)	0.45 bar (-)	122 s
4	35% de V_{\max} (-)	Oui (+)	Non (-)	0.45 bar (-)	140 s
9	35% de V_{\max} (-)	Oui (+)	Oui (+)	0.45 bar (-)	130.8 s
10	35% de V_{\max} (-)	Non (-)	Oui (+)	0.6 bar (+)	112,1 s
16	35% de V_{\max} (-)	Oui (+)	Non (-)	0.6 bar (+)	134,2 s
26	35% de V_{\max} (-)	Oui (+)	Oui (+)	0.6 bar (+)	122,8 s

Étape 5 : Analyse des résultats

Nous allons procéder à 7 analyses :

- Analyse de l'impact du micro court-circuit
- Analyse de l'impact de la pression de l'anode
- Analyse de l'impact de la purge
- Analyse de l'impact de la combinaison "micro court-circuit * pression de l'anode"
- Analyse de l'impact de la combinaison "micro court-circuit*purge"
- Analyse de l'impact de la combinaison "pression de l'anode* purge"

- Analyse de l'impact de la combinaison " pression de l'anode* purge*micro court-circuit"

L'effet des différents facteurs sur le temps de chauffage est déterminé par la méthode d'analyse graphique [123]. Elle est définie comme suit :

Micro court-circuit : Somme des Y correspondants au court-circuit activé divisé par 4 (puisque 4 « + » ont été utilisés) moins la somme des Y avec cours circuit désactivé divisé par 4 (puisque 4 « - » ont été utilisés). Nous aurons donc :

$$(140+130.8+134.2+122.8)/4 - (133.4+126.5+122+112.1)/4 = 8.45 \text{ s}$$

On peut conclure que lorsque le micro court-circuit est activé, le temps de chauffage augmente de 8.45 s.

Pression de l'anode : L'analyse du facteur "pression de l'anode" nous donne :

$$(126.5+112.1+134.2+122.8)/4 - (133.4+122+140+130.8)/4 = - 7.65 \text{ s}$$

Nous pouvons conclure pour le facteur "pression de l'anode" que lorsque la pression est à sa valeur haute (0.6 bar), le temps de chauffage diminue de 7.65 s.

Purge à l'arrêt : L'analyse du facteur "Purge" nous donne :

$$(122+130.8+112.1+122.8)/4 - (133.4+126.5+140+134.2)/4 = - 11.6 \text{ s}$$

Nous pouvons conclure pour le facteur "Purge" que lorsque la purge est activée à l'arrêt du PEMFC, le temps de chauffage diminue de 11.6 s.

Ces résultats montrent qu'il faut éviter le micro court-circuit au démarrage à froid. Par contre, une augmentation de la pression de l'anode favorise la diminution de temps de chauffage. Concernant la purge à l'arrêt du PEMFC, les résultats confirment l'importance de la purge pour diminuer le temps de chauffage tel que présenté dans la littérature.

Afin de mieux analyser l'impact des différents facteurs sur le temps de chauffage, nous procédons à analyser toutes les combinaisons possibles des 3 facteurs. Le Tableau ci-dessous présente toutes les combinaisons des 3 facteurs et leurs impacts sur le temps de chauffage.

Tableau 3.7 Les combinaisons des facteurs étudiés

Combinaison	Micro court-circuit (C)	Purge à l'arrêt (P)	Pression (S)	C*P	P*S	S*C	C*P*S	Temps de chauffage (Y)
1	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(-)	133.4
6	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	126.5
5	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	122
4	(+)	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(+)	140
9	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	130.8
10	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	112.1
16	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(+)	(-)	134.2
26	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	122.8

Dans le Tableau ci-dessus, le micro court-circuit est présenté par "C", la purge est présentée par "P" et la pression est présentée par "S". Les résultats de chaque combinaison sont tout simplement les résultats mathématiques du mélange des facteurs. Pour P*S, soit la combinaison purge et pression, la première combinaison donne « - » pour la purge et « - » pour la pression. Le résultat P*S est « - » x « - » ce qui nous donne un « + ». Après avoir attribué les niveaux (- ou +) pour toutes les combinaisons, on a repris le calcul précédemment présenté avec les différentes combinaisons. Le tableau ci-dessous présente l'impact des différents facteurs et combinaisons sur le temps de chauffage.

Tableau 3.8 L'impact des différents facteurs et combinaisons sur le temps de chauffage

Les facteurs	Effet sur le temps de chauffage
Le micro court-circuit (C)	8.45 s
La purge (P)	-11.6 s
La pression (S)	-7.65 s
C*P	1.3 s
S*C	0.75 s
P*S	-1.3 s
P*S*C	0.2 s

Les données du Tableau 3.8 sont suffisantes pour analyser l'impact des différents facteurs sur le temps de chauffage. Mais dans le but de valider les résultats du Tableau 3.8, la méthode du plan factoriel a été utilisée. Le logiciel "Minitab" a été utilisé pour la conception et l'analyse du plan factoriel [124]. Les résultats du plan factoriel sont présentés par le digramme de Pareto des effets (Figure 3.17).

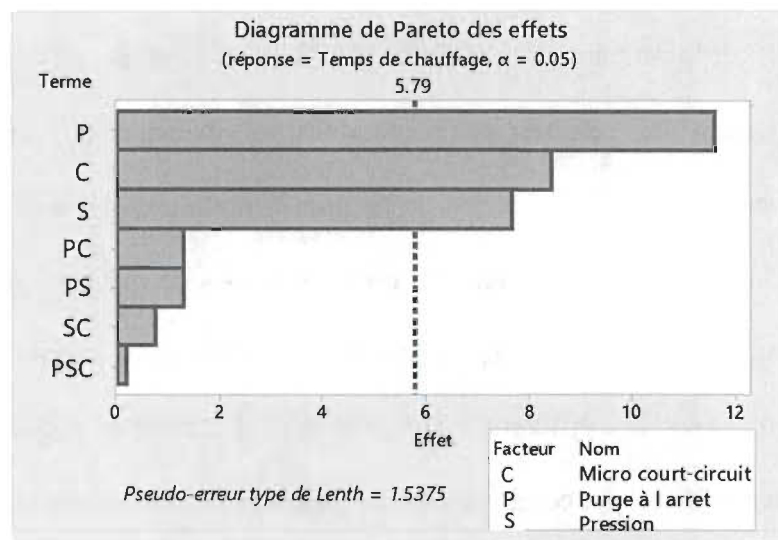


Figure 3.17 Diagramme de Pareto des effets effectué par le logiciel de statistiques "Minitab"

Le diagramme de Pareto montre les valeurs absolues des effets normalisés, en les classant de la plus élevée à la plus faible [124]. Le diagramme comprend également une ligne de référence afin d'indiquer les effets statistiquement significatifs. La ligne de référence indiquant la signification statistique dépend du seuil de signification (noté α) [124]. Sur le diagramme de Pareto, les barres qui coupent la ligne de référence sont statistiquement significatives. Les barres qui représentent les facteurs **"purge"** (P), **"micro court-circuit"** (C) et **"pression"** (S) coupent la ligne de référence à 5,79. Ces facteurs sont statistiquement significatifs en termes d'impact sur le temps de chauffage. Étant donné que le diagramme de Pareto présente la valeur absolue des effets, on ne peut pas déterminer les facteurs qui augmentent ou réduisent le temps de chauffage. Par conséquent, on a utilisé le logiciel "Minitab" pour tracer la droite de Henry des effets normalisés pour étudier l'importance et la direction des effets sur un même diagramme (Figure 3.18) [124]. La droite de Henry des effets indique la position des effets normalisés par rapport à la droite d'ajustement d'une loi qui représente le cas où tous les effets seraient de 0 [124]. Les effets positifs augmentent la réponse lorsque les paramètres passent de la valeur faible à la valeur élevée du facteur [124]. Les effets négatifs diminuent la réponse lorsque les paramètres passent de la valeur faible à la valeur élevée du facteur [124]. Les effets les plus éloignés de 0 sont statistiquement plus significatifs [124]. Sur ce diagramme, les effets des facteurs P, S et C sont statistiquement significatifs. Par contre, les effets des facteurs SP, SC, PS et PSC ne sont pas significatifs. La droite de Henry des effets indique la direction de l'effet. Le facteur "micro court-circuit" (C) a un effet normalisé positif. Lorsque le procédé passe du niveau inférieur au niveau supérieur du facteur, le temps de chauffage augmente. Les facteurs "pression" (S) et "purge" (P) ont des effets normalisés négatifs. Lorsque ces deux facteurs passent du niveau bas au niveau haut, le temps de chauffage diminue.

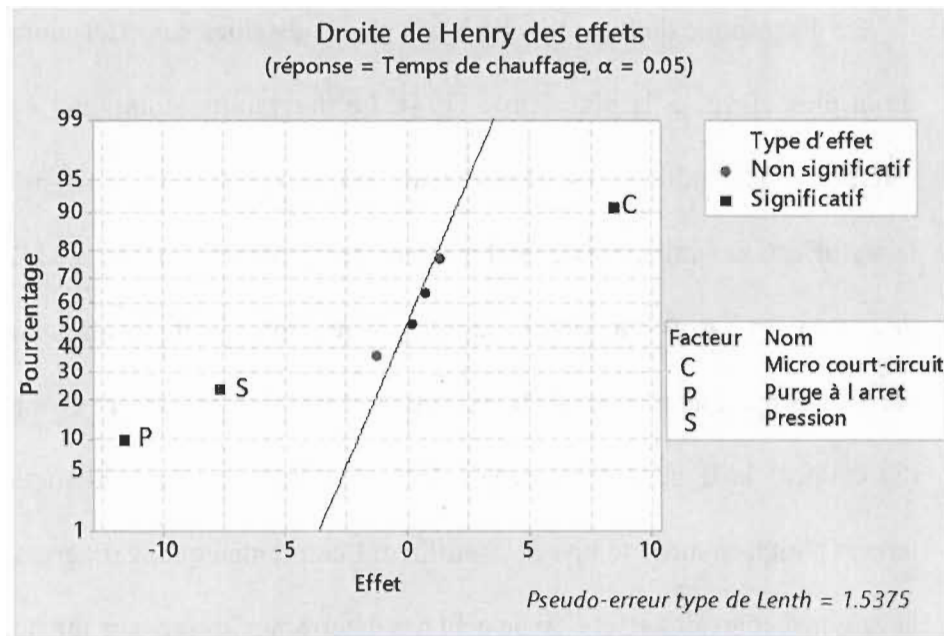


Figure 3.18 Droite de Henry des effets effectué par le logiciel de statistiques "Minitab"

Pour résumer, l'activation du micro court-circuit augmente considérablement le temps de chauffage (+ 8.45 s). Cette augmentation de temps de chauffage peut être expliquée par l'eau générée lors du micro court-circuit, qui peut geler à basse température et influencer les performances de la PEMFC. Par contre, purger la pile à l'arrêt diminue considérablement le temps de chauffage (-11.6 s). Concernant la pression de l'anode, le diagramme de Pareto montre qu'une augmentation de pression de 0.45 bar à 0.6 bar permet de diminuer le temps de chauffage de 7.65 s. Une pression élevée augmente la résistance de contact entre les composants de la PEMFC ce qui favorise le réchauffement de la PEMFC. Mais il ne faut pas oublier que la différence de pression entre l'anode et la cathode ne doit pas dépasser 0.6 bar pour la PEMFC utilisée. Cette analyse statistique, nous a permis d'identifier les paramètres de la pile qui influent le temps de chauffage pour un démarrage autonome à basse température. En plus, cette étude expérimentale a permis de paramétrer la PEMFC pour un démarrage à

basse température. Les paramètres de la PEMFC qui seront considérés pour la suite sont présentés par le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 Paramètres de la PEMFC à basse température

Les facteurs	Valeur ou état
Vitesse des ventilateurs	35% de V_{\max}
Le micro court-circuit (C)	Désactivé
La purge à l'arrêt (P)	activé
La pression (S)	0.6 bar

3.2.1.3 Conclusion de l'étude

La stratégie "Chauffer au démarrage" exige une procédure de purge à l'arrêt de la PEMFC et un apport de chaleur interne ou externe au démarrage de la PEMFC. Pour cette stratégie, on vient de montrer l'importance de purge à l'arrêt de la PEMFC et la capacité de la PEMFC à démarrer à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans apport de chaleur externe. En plus, il a été montré que la capacité de démarrage autonome de la PEMFC est améliorée avec l'augmentation de la pression anodique de la pile.

Concernant les solutions de chauffage interne, la littérature nous a confirmé que les solutions potentiostatique (tension constante) et galvanostatique (courant constant) sont les plus prometteuses parmi les solutions de chauffage interne. Après avoir paramétré la PEMFC, on s'intéresse dans la prochaine étude à comparer les deux solutions de chauffage potentiostatique et galvanostatique (Figure 3.19).

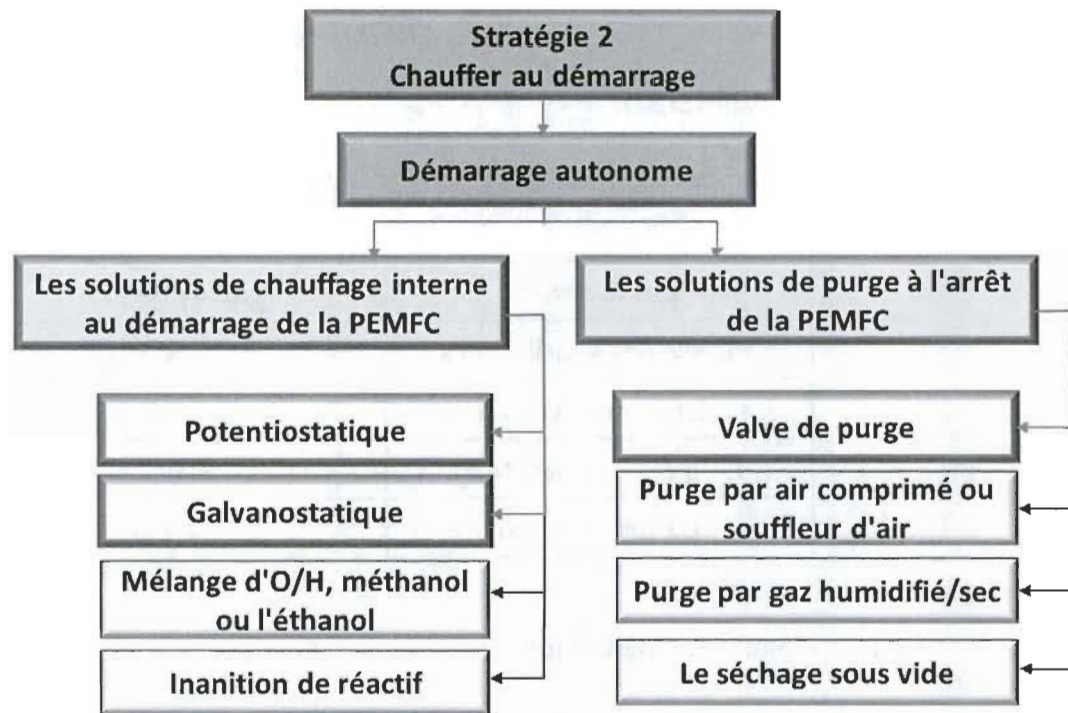


Figure 3.19 Les solutions choisies pour la stratégie de démarrage autonome

3.2.2 Étude comparative des solutions potentiostatique et galvanostatique

Les travaux effectués dans cette étude visent à comparer les performances du démarrage potentiostatique et galvanostatique en se basant sur une approche expérimentale. Les deux solutions seront comparées en termes de temps de chauffage et exigences énergétiques. Cette étude nous permettra d'identifier la meilleure stratégie de démarrage autonome et d'explorer ces limites. Dans ce contexte, le banc d'essai développé précédemment est utilisé pour comparer les deux solutions.

3.2.2.1 La procédure expérimentale

La procédure expérimentale du démarrage potentiostatique et galvanostatique comprend quatre étapes (annexe E):

- Fonctionnement normal de la PEMFC à un courant de 10 A et une température ambiante de 20 °C pendant 15 minutes.
- Après 15 minutes de fonctionnement, la PEMFC est placée à -20 °C pendant 8h. Le temps de conditionnement de 8 h est déterminé expérimentalement. Il correspond au temps nécessaire pour la stabilisation de la température de la PEMFC à -20 °C.
- Au début de la phase de conditionnement, la pile est encore chaude et l'eau produite est en état gazeux. Quand la pile refroidit et l'eau se transforme à l'état liquide (vers 5 °C), la valve de purge est activée pendant 90 s pour évacuer l'eau. La période de purge est choisie en se basant sur la littérature [63, 65]. L'énergie consommée lors de la procédure de purge est incluse dans les exigences énergétiques du démarrage à froid.
- Après 8 h de conditionnement à -20 °C, le mode potentiostatique ou galvanostatique est activé pour réchauffer la PEMFC. Pour le choix de la valeur de tension du démarrage potentiostatique et la valeur de courant du démarrage galvanostatique, nous ne pouvons pas nous baser sur les valeurs présentées dans littérature puisqu'ils dépendent fortement du type et des paramètres de la PEMFC. Pour le démarrage potentiostatique, nous avons choisi de fixer la tension de la pile à sa tension nominale (14.2 V selon la fiche technique de la PEMFC). Concernant le démarrage galvanostatique, nous avons tracé la courbe de polarisation de la PEMFC à -20 °C et nous avons choisi le courant correspondant à la tension choisie pour le démarrage potentiostatique (12.5 A) (Figure 3.20). Au démarrage, les deux solutions produisent la même puissance électrique 14.2 V * 12.5 A. Le démarrage

galvanostatique et potentiostatique seront comparés sous les mêmes conditions de sorte que la procédure de purge, la puissance initiale de la PEMFC et le taux de chaleur initiale seront identiques pour les deux solutions. Tous les paramètres initiaux tels que le courant initial (12.5 A), tension initiale (14.2 V), température initiale (-20 °C), pression d'hydrogène (1.6 bar), vitesse des ventilateurs (35% de sa vitesse maximale) et durée de purge (90 s) seront identiques pour les deux solutions.

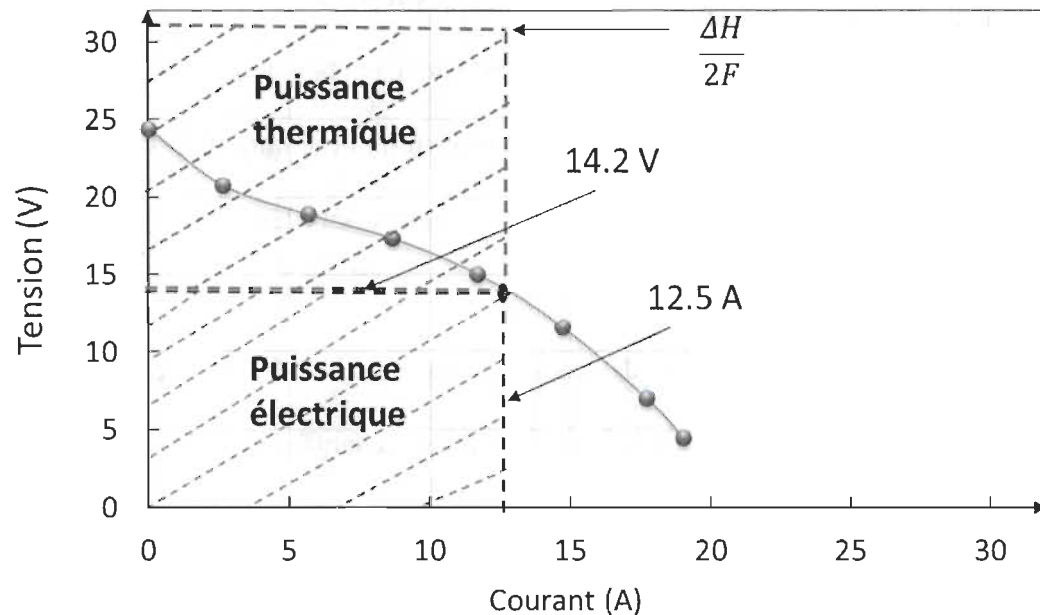


Figure 3.20 Courbe de polarisation de la PEMFC à -20 °C avec les points de fonctionnement du démarrage potentiostatique et galvanostatique

3.2.2.2 Résultats expérimentaux et discussion

Le banc d'essai développé précédemment permet de suivre l'évolution du courant, de la tension et de la température de la PEMFC lors du démarrage potentiostatique et galvanostatique. La Figure 3.21 fournit l'évolution du courant, de la tension et de la température de la PEMFC pour un démarrage potentiostatique et galvanostatique à partir de -20 °C. Initialement, la membrane est sèche et sa résistance ohmique est élevée. Pendant le

démarrage potentiostatique, la densité de courant dépend fortement de l'hydratation de la membrane [46]. Dans un premier stade (entre 0 et 20 s), le démarrage potentiostatique fournit un faible courant et l'eau produite par la réaction électrochimique permet d'hydrater la membrane (Figure 3.21). Dans un deuxième stade (entre 20 et 70 s), l'hydratation de la membrane permet de diminuer sa résistance ohmique et d'augmenter le courant. La Figure 3.21 montre que la chaleur produite à ce stade permet de chauffer la pile. Dans un troisième stade (entre 70 et 140 s), la température élevée de la PEMFC facilite le transport d'eau entre la couche catalytique côté cathode et la membrane, ce qui améliore l'hydratation de la membrane. Ce phénomène favorise l'accroissement du courant et par conséquent le flux de chaleur et la température augmentent considérablement (Figure 3.21).

Pour le démarrage galvanostatique, la densité de courant est indépendante de l'hydratation de la membrane parce qu'elle est constante tout au long du démarrage. L'équation (3.9) explique l'allure de la température de la PEMFC au cours du démarrage galvanostatique qui augmente lentement suite à la diminution du flux de chaleur (Q_{th}) causée par l'augmentation de la tension de la pile (V_{PEMFC}) (Figure 3.21).

$$Q_{th} = \left(\frac{\Delta H}{2F} - V_{PEMFC} \right) I_{PEMFC} \quad (3.9)$$

Où ΔH , F , V_{PEMFC} et I_{PEMFC} ont été respectivement définis comme l'enthalpie de la réaction, la constante de Faraday, la tension de la PEMFC et le courant de la PEMFC.

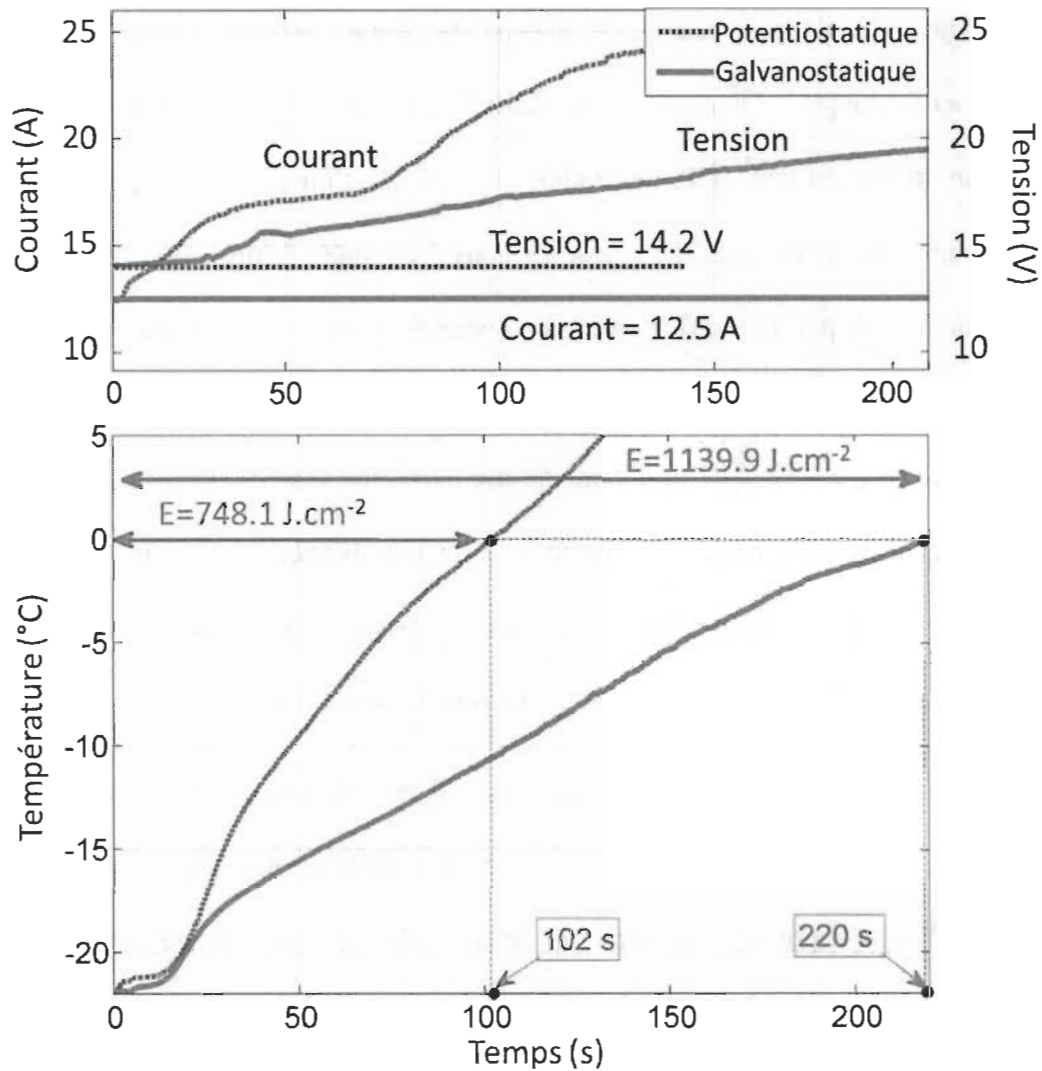


Figure 3.21 Évolution du courant, tension et température durant le démarrage potentiostatique et galvanostatique

Le démarrage potentiostatique présente un cercle vicieux : Plus la membrane est hydratée, plus le courant augmente, plus la pile produit de la chaleur. Le démarrage galvanostatique présente aussi un cercle vicieux : Plus on chauffe, plus la tension augmente, plus la puissance électrique augmente, moins de chaleur produite par la pile. La Figure 3.21 présente l'évolution de la température pour les deux solutions. Elle nous conduit à conclure que le faible courant pour le démarrage galvanostatique prolonge le temps de chauffage de la PEMFC. En revanche, le démarrage potentiostatique présente une augmentation rapide de la température

de la PEMFC en raison de son courant élevé. Le Tableau 3.10 fournit une comparaison entre les deux stratégies en termes d'exigences énergétiques et temps de chauffage.

Tableau 3.10 Performances du démarrage potentiostatique et galvanostatique

	Temps de chauffage	Énergie consommée
Démarrage Potentiostatique	102 s	748.1 J.cm ⁻²
Démarrage Galvanostatique	220 s	1139.96 J.cm ⁻²

Le démarrage potentiostatique présente un temps de chauffage beaucoup plus court que le temps de chauffage du démarrage galvanostatique. Par conséquent, les exigences énergétiques du démarrage potentiostatique (748.1 J.cm⁻²) sont aussi inférieures à celles du démarrage galvanostatique (1139.9 J.cm⁻²). Le démarrage potentiostatique est plus avantageux que le démarrage galvanostatique en termes de temps de chauffage et exigences énergétiques. Cette conclusion montre que le démarrage potentiostatique est mieux adapté au démarrage à froid des FCEVs.

Dans la suite, l'impact de la tension de la pile sur les performances du démarrage potentiostatique sera étudié. La Figure 3.22 présente l'évolution du courant pour différentes tensions. On remarque que la tension affecte considérablement l'allure du courant et de la température de la PEMFC. Une tension plus élevée diminue le courant et également la puissance thermique générée par la pile, ce qui augmente le temps de chauffage de la PEMFC. Il est clair qu'en diminuant la tension du démarrage potentiostatique, les performances de démarrage à froid s'améliorent, mais il ne faut pas oublier qu'il existe une tension limite, en dessous de laquelle, les pertes de concentration augmentent et les performances de la PEMFC se détériorent (Figure 3.22).

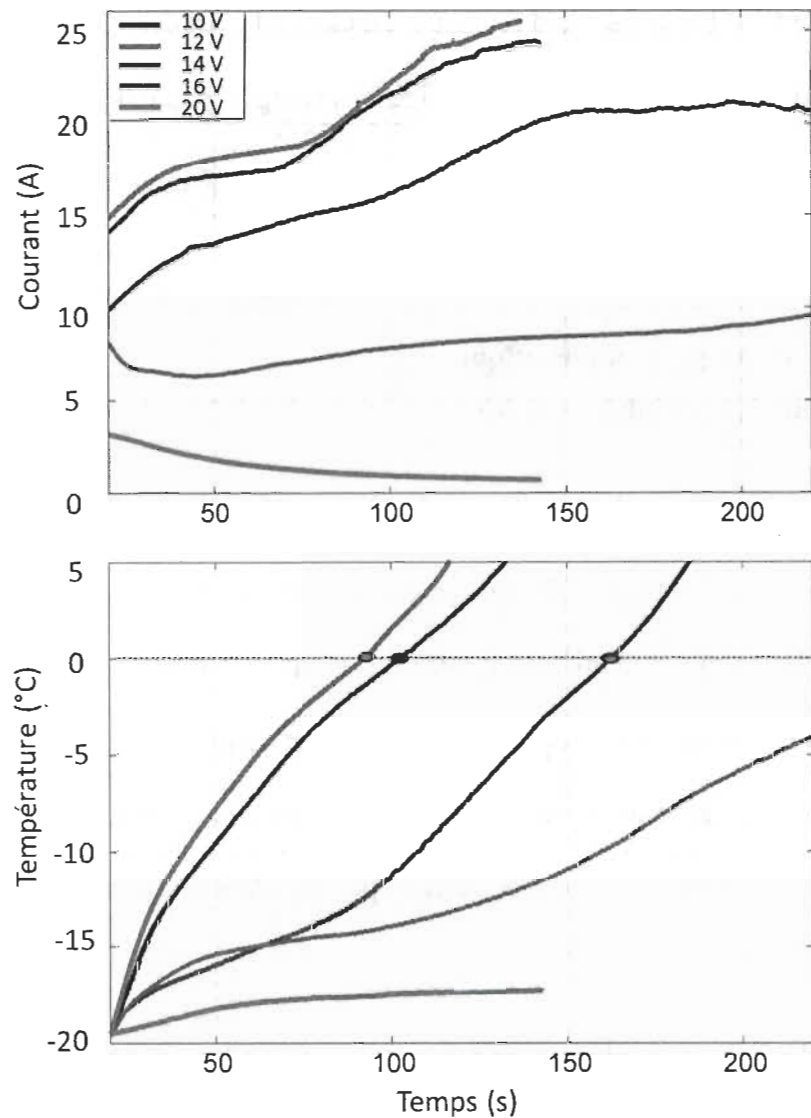


Figure 3.22 Démarrage Potentiostatique à -20 °C avec différentes tensions

Pour un démarrage potentiostatique, une faible tension pratique est requise pour obtenir des courants élevés. Cependant, la valeur de cette tension dépend fortement des conditions de fonctionnement de la PEMFC et elle nécessite plusieurs tests pour être identifiée. Pour une valeur de tension donnée, une nouvelle PEMFC fournit plus de puissance thermique qu'une PEMFC dégradée de sorte que cette valeur de tension doit varier tout au long de la durée de vie d'une PEMFC (Figure 3.23). En plus les basses températures influent la puissance

thermique produite par la PEMFC pour une valeur de tension donnée (Figure 3.24). Le démarrage potentiostatique présente un problème d'adaptabilité qui est lié au fait que ce mode de fonctionnement ne s'adapte pas à la variation de l'état de la PEMFC (dégradation, humidité de la membrane, température, etc).

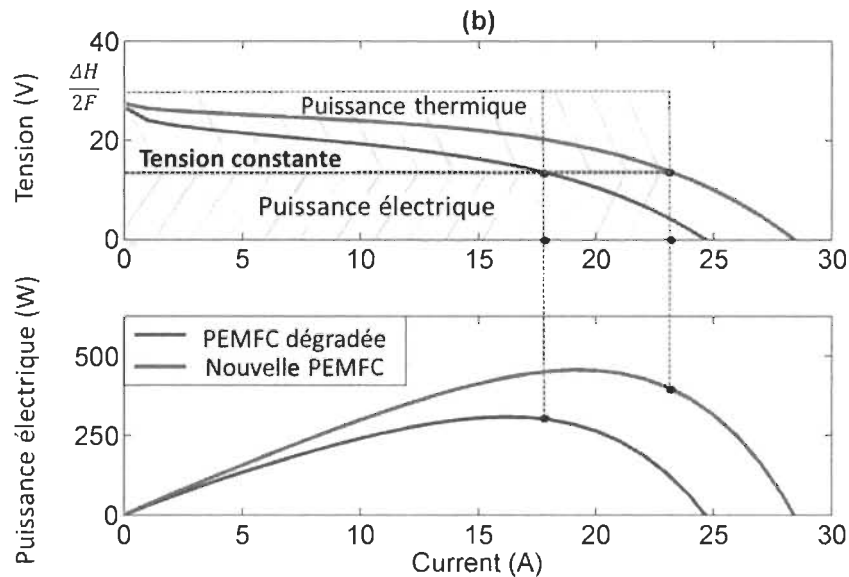


Figure 3.23 Puissances électrique et thermique pour une valeur de tension donnée avec deux PEMFCs de différents niveaux de dégradation

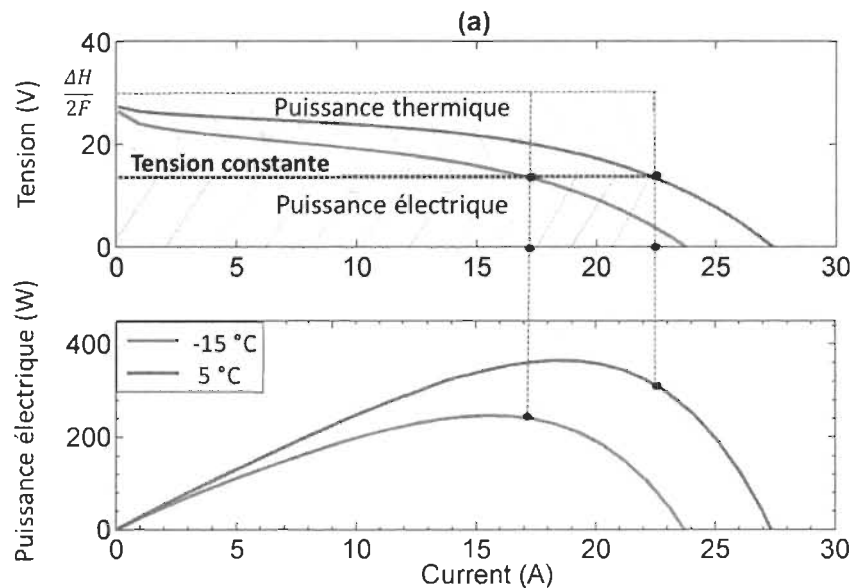


Figure 3.24 Puissances électrique et thermique pour une valeur de tension donnée avec différente température de fonctionnement

Les résultats de cette étude ont été présentés dans un article de conférence (annexe B) [125].

3.2.2.3 Conclusion de l'étude

Cette étude nous a conduit à conclure que purger la pile à l'arrêt et la chauffer au démarrage en utilisant la solution potentiostatique est la stratégie la plus viable pour démarrer la PEMFC à basse température (Figure 3.25).

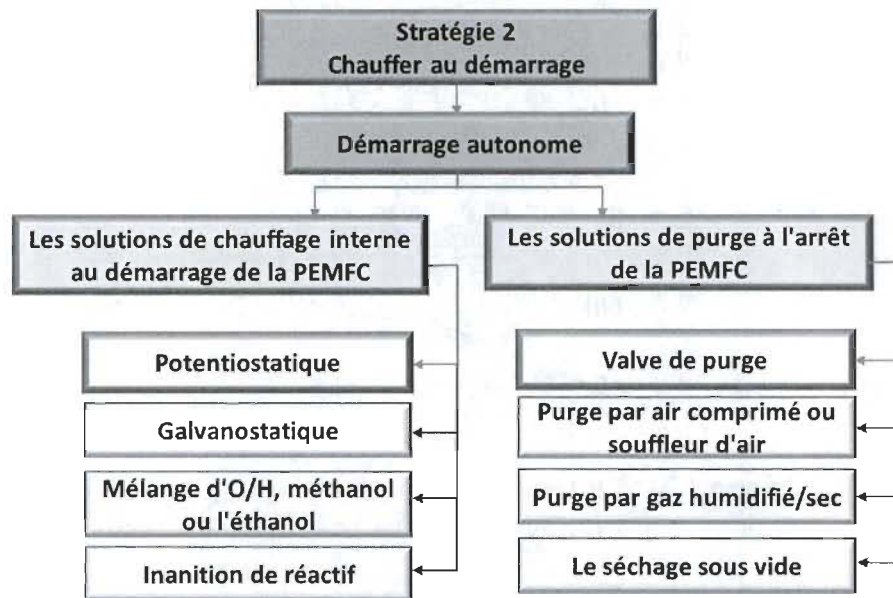


Figure 3.25 La combinaison la plus viable pour démarrer la PEMFC à basse température

Le démarrage potentiostatique présente un démarrage autonome et efficace en termes de consommation énergétique, mais il présente un temps de chauffage assez élevé. En plus, le démarrage potentiostatique ne s'adapte pas à la variation de l'état de la PEMFC puisqu'il repose sur un ensemble de règles précalculées et connues à l'avance. Afin d'effectuer un démarrage à froid rapide et réussi, il faut maximiser la chaleur générée par la PEMFC dépendamment des conditions réelles de fonctionnement de la pile. Ces conclusions nous ont ramenés à proposer une stratégie adaptative de démarrage autonome à basse température.

Chapitre 4 - Stratégie adaptative de démarrage à froid

Le démarrage potentiostatique nous a confirmé la possibilité d'un démarrage autonome à basse température. Par contre, le démarrage potentiostatique présente plusieurs lacunes ce qui nous a ramenés à proposer une stratégie de démarrage à froid permettant de maximiser la chaleur générée par la réaction exothermique dépendamment de l'état de la PEMFC. Il est important de noter que plus le courant tiré de la PEMFC est élevé, plus de chaleur est générée par la réaction exothermique (Figure 4.1). Ceci est très favorable pour générer plus de chaleur au cours du démarrage à froid. Cependant, l'importante limitation qui se présente à cet égard est l'échec du démarrage à froid de la PEMFC face à des courants élevés ou à des basses tensions [45]. Par conséquent, il est crucial de trouver les paramètres qui peuvent maximiser la génération de la chaleur tout en évitant l'échec du démarrage à froid.

Pendant le fonctionnement de la PEMFC, la réduction de la concentration d'oxygène et d'hydrogène provoque naturellement une chute de tension [126]. Ce phénomène est expliqué par le fait que la réduction de la concentration d'oxygène et d'hydrogène entraîne une chute de pression dans la PEMFC [126]. Cette chute de pression provoque une chute de tension des cellules communément appelée perte de concentration. Le point qui doit être souligné est que la perte de concentration devient significative à des niveaux de courant élevés (ou à des basses tensions), lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont consommés à des taux élevés [127, 128]. En se basant sur la littérature et sur le schéma explicatif de la Figure 4.1, on a pu affirmer que le système PEMFC ont un seuil de courant ou de tension (correspondant à la puissance maximale) et que le dépassement de cette limite entraîne une augmentation des pertes de concentration ainsi que la dégradation de la PEMFC [10]. Par conséquent, il est suggéré de faire fonctionner la PEMFC à sa puissance maximale (P_{\max}) pendant le démarrage à froid. Ce mode de fonctionnement maximise la production de chaleur résiduelle et la puissance

électrique tout en évitant les pertes de concentration. La Figure 4.1 présente un schéma explicatif pour clarifier les points discutés précédemment. Comme on peut le voir sur cette Figure, il existe un lien clair entre le point de puissance maximum et l'occurrence des pertes de concentration qui provoquent une profonde chute de tension. De plus, la puissance électrique ainsi que la production de chaleur liée à la puissance maximale sont montrées.

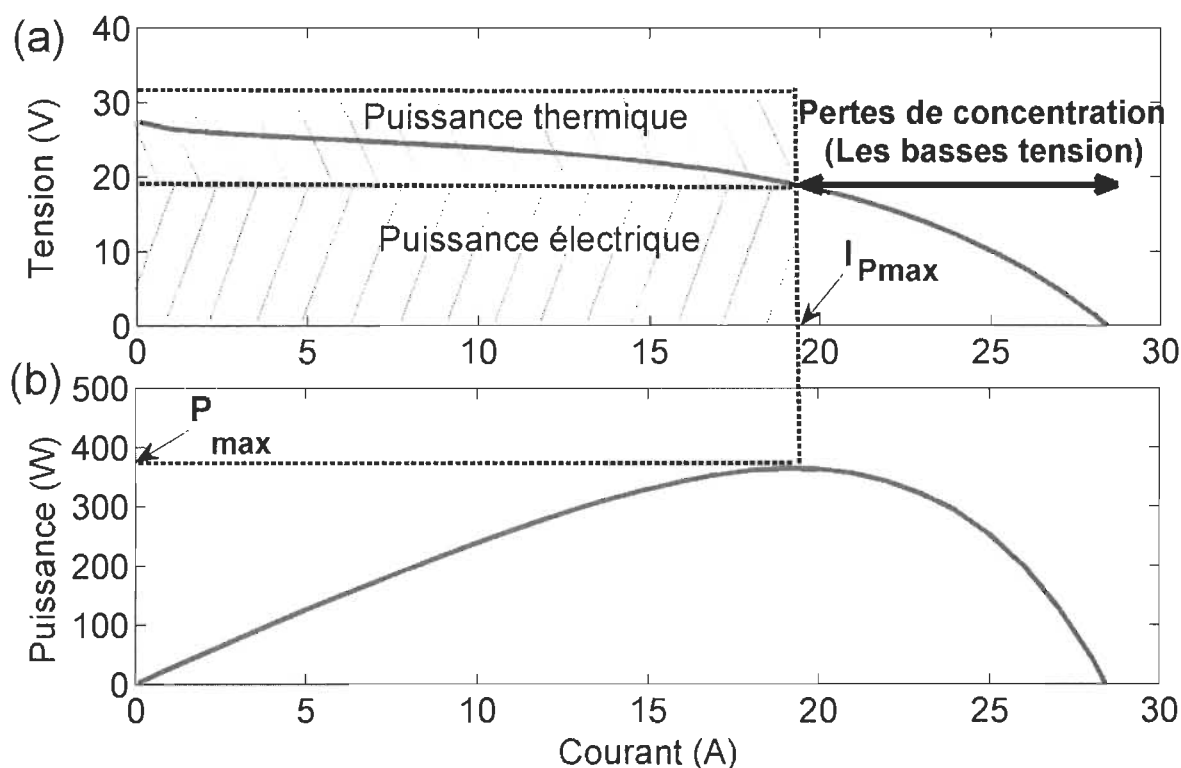


Figure 4.1 Schéma explicatif

Enfin, il est suggéré de purger la PEMFC à l'arrêt et de faire fonctionner la pile à sa puissance maximale au démarrage. Ce mode de fonctionnement maximise l'utilisation de l'hydrogène et la production de la chaleur résiduelle en évitant de faire fonctionner la PEMFC à des basses tensions (Figure 4.1). En plus, ce mode de fonctionnement maximise la puissance électrique fournie par la PEMFC.

4.1 Processus d'identification de la puissance maximale de la PEMFC

La puissance maximale de la PEMFC peut être identifiée à partir de la courbe de puissance électrique de la pile. Néanmoins, on ne peut pas supposer que la puissance maximale est fixe puisque la PEMFC est un système relativement complexe, qui n'est pas facile à atteindre sa puissance maximale. En tant que système multi-physique, les performances énergétiques de la PEMFC dépendent de ses conditions de fonctionnement. Ses performances sont fortement influencées par la pression des gaz, la température et les phénomènes de vieillissement (Figure 4.2) [129, 130]. De plus, pendant le démarrage à froid des PEMFCs, la glace formée dans la pile accentue les pertes de concentration et la chaleur générée au cours du démarrage améliore la conductivité de la membrane, ce qui diminue les pertes ohmiques [131]. Ces phénomènes influent considérablement les courbes de polarisation et de puissance de la PEMFC. Par conséquent, la puissance maximale de la PEMFC change significativement pendant le démarrage à froid et il est indispensable de la suivre pendant le démarrage (Figure 4.2).

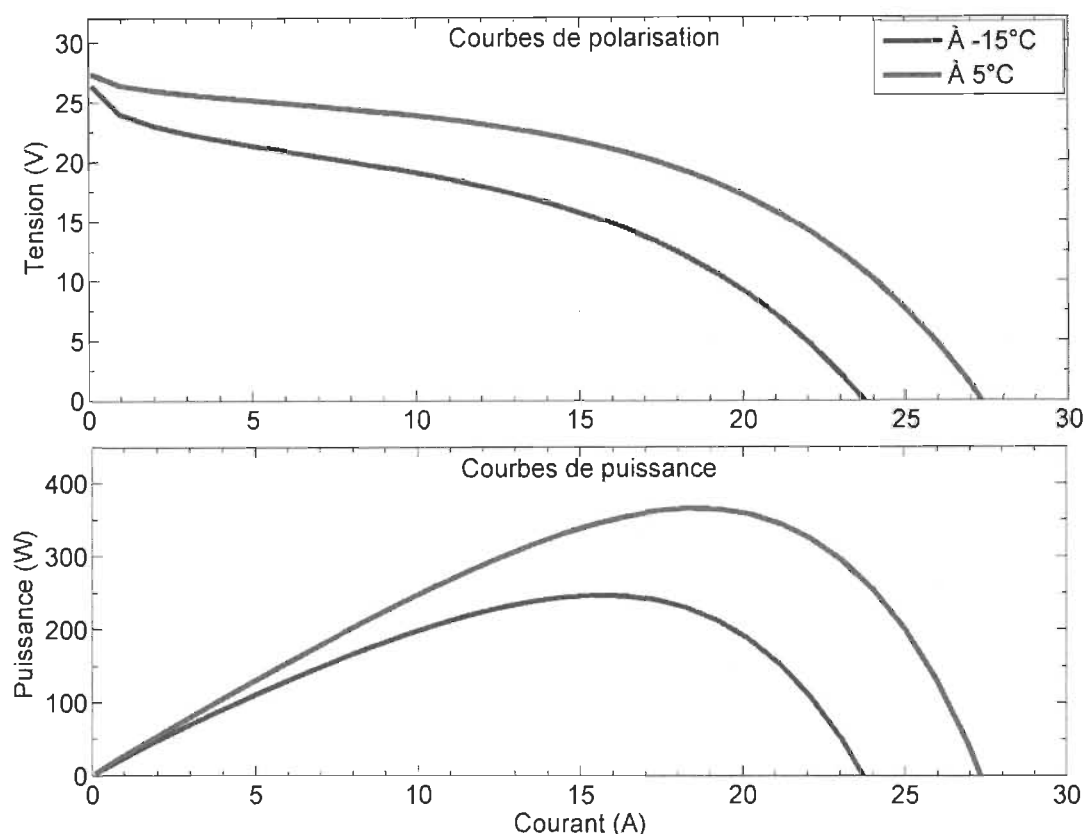


Figure 4.2 Courbes de polarisation et courbe de puissance d'une PEMFC de 500 W à différentes températures (-15°C et 5°C)

4.1.1 Choix de la méthode d'identification de la puissance maximale

Il existe deux façons d'identifier le point de fonctionnement de la puissance maximale en temps réel. La première méthode est basée sur des stratégies de recherche d'extremum, telles que le MPPT (Maximum Power Point Tracking) [129, 132]. La méthode MPPT est efficace pour suivre la puissance maximale de la PEMFC, mais cette méthode exige une variation du courant de la PEMFC afin d'obtenir le point de puissance maximum de la courbe de puissance. Ces variations augmentent la consommation d'hydrogène [133]. En outre, les algorithmes MPPT sont sensibles aux changements rapides de courant de la PEMFC et peuvent être piégés dans un maximum local [133, 134]. En plus la mise en œuvre de telles techniques dans les

systèmes PEMFC est compliquée en raison des différentes constantes de temps électrochimiques, fluidiques et thermiques qui varient de millisecondes à quelques minutes [135].

La deuxième méthode consiste à utiliser les algorithmes d'identification paramétrique d'un modèle PEMFC couplé à un algorithme de recherche d'extremum [127, 136-143]. Le choix de l'algorithme d'identification dépend fortement du type de modèle de la PEMFC qui peut être classé en 3 catégories :

Les modèles "boîte noire" : Ils se basent sur l'observation des données expérimentales de la PEMFC [144]. Ce type de modèle évite de modéliser les relations physiques à l'intérieur de la PEMFC, ce qui diminue considérablement le temps de calcul et rend ce type de modèle très intéressant pour les applications en ligne [144]. Cependant, les incertitudes de tels modèles augmentent face à la variation des conditions de fonctionnement de la PEMFC [144].

Les modèles "boîte grise" : Ces modèles sont appelés aussi modèles semi-empiriques. Ils sont fondés sur des relations physiques qui sont soutenues par des données expérimentales et démontrent les aspects électrochimiques fondamentaux des PEMFCs [144]. Ils sont aussi appelés modèles semi-empiriques puisqu'ils sont basés sur des équations empiriques permettant de représenter la PEMFC par sa courbe de polarisation. La compréhension physique de ces modèles fournit des informations significatives sur les phénomènes qui influent la courbe de polarisation telles que la tension réversible des cellules, la chute d'activation, les pertes ohmiques et les pertes de concentration, qui sont très utiles pour étudier la pertinence des résultats [144].

Les modèles "boîte blanche" : Modèles théoriques basés sur des équations algébriques et différentielles complexes [144]. Ils sont relatifs à la théorie de sorte qu'ils expliquent les

phénomènes en termes purement physiques ou déterministes (la thermodynamique, l'électrochimie et la mécanique des fluides ...) [145]. La modélisation complète d'une PEMFC, y compris l'effet de la dégradation et la variation des points de fonctionnement, est très difficile, prend beaucoup de temps et constitue toujours une limite d'étude.

Kandi et. Al [144] ont comparé les différents types de modèles en se basant sur plusieurs critères, comme le montre le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Comparaison des modèles de la PEMFC [144]

Caractéristiques	Boîte blanche (Modèle mécaniste)	Boîte grise (Modèle semi- empirique)	Boîte noire
Dépendance en données expérimentales	Faible	Moyenne	Haute
Temps de calcul	Haut	Moyen	Faible
Précision	Haute	Satisfaisante	Satisfaisante
Granularité	Haute	Moyenne	Faible
Aperçu physique	Haut	Satisfaisant	Très faible
Champ d'application	Conception détaillée du système (niveau cellulaire), Des fins de diagnostic	Gestion de l'énergie, Contrôle, Diagnostic du système	Gestion de l'énergie, Contrôle, Diagnostic du système
Applicabilité en ligne	Non	Oui	Oui

Pour notre application, le processus d'identification du modèle de la PEMFC sera exécuté en ligne. En plus, on a besoin d'un modèle qui offre un compromis acceptable entre la précision du modèle et la rapidité du temps de calcul. Par conséquent, les modèles de boîtes grises et noires sont les types les plus adaptés à notre application. Dans la suite, on se basera sur les travaux de Kandi et. Al [144] qui ont présenté un examen approfondi des méthodes d'identification utilisées pour l'estimation des paramètres des modèles "boîte grise" et "boîte noire" de la PEMFC. Il a été noté que le processus d'identification estime les caractéristiques

dynamiques du système PEMFC. L'identification appropriée des paramètres des modèles PEMFC peut considérablement augmenter la précision et compenser le manque de détails [144]. Cependant, l'estimation des paramètres des modèles PEMFC est très exigeante en raison de leurs caractéristiques complexes. Un certain nombre d'approches ont été rapportées dans la littérature pour optimiser et identifier les paramètres d'un modèle PEMFC. Kandi et. Al [144] ont résumé les avantages et les inconvénients de ces méthodes tels que présentés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Caractéristiques des méthodes d'identification [144]

Approche	Avantage	Inconvénient
<u>Méthodes basées sur les modèles "boîte noire"</u> (Exemples : Réseau de neurones, Logique floue, Machine à vecteurs de support (SVM))	- Sortie précise - Applicabilité en ligne	- Aucune interprétation physique - Exige un processus d'entraînement - Non fiable dans de nouvelles conditions
<u>Méthodes basées sur les modèles "boîte grise"</u> (Exemples : Les filtres récursifs : Algorithme des moindres carrés récursifs (RLS), Algorithmes de filtre de Kalman, etc)	- Correspond à des modèles semi-empiriques - Fournir une bonne compréhension interne du système - Approprié pour les applications en ligne	- Le choix du filtre est très sensible - Initialisation et personnalisation difficiles

Les méthodes basées sur les modèles "boîte noire" sont adaptées à notre application, mais elles ne présentent aucune interprétation physique, exige un processus d'entraînement et elles ne sont pas fiables face aux variations des conditions de fonctionnement [144]. Par conséquent, on a choisi les méthodes basées sur les modèles "boîte grise" (modèles semi-empiriques) qui s'adaptent rapidement aux variations des conditions de fonctionnement de la PEMFC. En plus, les méthodes basées sur les modèles "boîte grise" augmentent la

compréhension interne du dispositif et permettent facilement d'étudier la pertinence des résultats (signification physique) et rendent également la courbe de polarisations et de puissance interprétables. Cependant, une attention particulière devrait être accordée au choix du filtre récursif et du modèle semi-empirique, pour obtenir une identification rapide et précise. Par la suite, une étude comparative sera présentée afin de valider le choix d'un filtre récursif et d'un modèle semi-empirique.

4.1.2 Choix du modèle semi-empirique

Le choix du modèle semi-empirique de la PEMFC est important, car le niveau de granularité du modèle doit être choisi pour un fonctionnement en temps réel et pour reproduire le comportement de la PEMFC. Dans le cas d'un niveau de granularité élevé, le nombre de paramètres empiriques ralentissait le processus. Dans le cas inverse, il y aura un manque de précision pour le contrôle. Afin de bien choisir le modèle adapté à notre besoin, une étude comparative des modèles semi-empiriques regroupés dans le Tableau ci-dessous est établie.

Tableau 4.3 Les modèles semi-empiriques de la PEMFC

L'auteur	Le modèle	Les paramètres à identifier Les constantes	Les paramètres mesurés
Srinivasan et al. [146]	$V_{cell} = V_0 - b \log(i_{fc}) - r i_{fc}$ $V_0 = V_r + 2.303 \frac{RT_{fc}}{\zeta} \log(i_0)$	$V_r, \zeta, i_0, b, r :$ 5 paramètres $R :$ constantes	V_{cell} i_{fc} T_{fc}
Mann et al. [147]	$V_{cell} = E_{nemst} + \eta_{act} + \eta_{ohm}$ $E_{nemst} = 1.229 - (0.85e^{-5})(T_{fc} - 298.15) + (4.308e^{-5})T_{fc} [\log(p_{H_2}) + 0.5 \log(p_{O_2})]$ $\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T_{fc} + \xi_3 T_{fc} (\log(c_{O_2})) + \xi_4 T_{fc} \log(i_{fc})$ $\eta_{ohm} = -i_{fc} (r_{electronic} + r_{protonic}) = -i_{fc} r_{internal}$ $r_{internal} = \mu_1 + \mu_2 T_{fc} + \mu_3 i_{fc} + \mu_4 T_{fc} i_{fc} + \mu_5 T_{fc}^2 + \mu_6 i_{fc}^2$	$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \mu_5, \mu_6 :$ 10 paramètres $P_{O_2}, C_{O_2} :$ Constantes	V_{cell} i_{fc} T_{fc} P_{H_2}
Amphlett et al. [148]	$V_{cell} = E_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{con}$ $E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T_{fc} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T_{fc} [\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})]$ $\begin{cases} \eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T_{fc} + \xi_3 T_{fc} \log(CO_2) + \xi_4 T_{fc} \log(i_{fc}) \\ CO_2 = \frac{P_{O_2}}{5.08 \times 10^6 \exp(-498/T_{fc})} \end{cases}$ $\eta_{ohmic} = -i_{fc} R_{internal} = -i(\mu_1 + \mu_2 T_{fc} + \mu_3 i_{fc})$ $\eta_{con} = B \ln(1 - \frac{J}{J_{max}})$	$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \beta :$ 8 paramètres $P_{O_2}, J_{max} :$ constantes	V_{cell} i_{fc} T_{fc} P_{H_2}
Chamberlin-Kim et al. [149]	$V_{cell} = V_0 - b \log(i_{fc}) - r i_{fc} - m \exp(n i_{fc})$	$V_0, b, r, m, n :$ 5 paramètres	V_{cell} i_{fc}
Larminie-Dicks et al. [150]	$V_{cell} = \frac{[E_0 - A \log(\frac{i_{fc} + i_n}{i_0}) - R_m (i_{fc} + i_n) - B \log(1 - \frac{i_{fc} + i_n}{i_L})]}{N}$	$E_0, A, R_m, B, i_0 :$ 5 paramètres $i_0, i_L, i_n :$ constantes	V_{cell} i_{fc}

du courant et de la température de la PEMFC pour d'autres. Le potentiel de la cellule (V_{cell}) est calculé en soustrayant les surtensions d'activation (η_{act}), ohmique (η_{ohm}) et de concentration (η_{conc}) du potentiel de Nernst (E_{nernst}). Ces significations physiques sont très intéressantes pour évaluer l'allure de la courbe de polarisation (Figure 4.3).

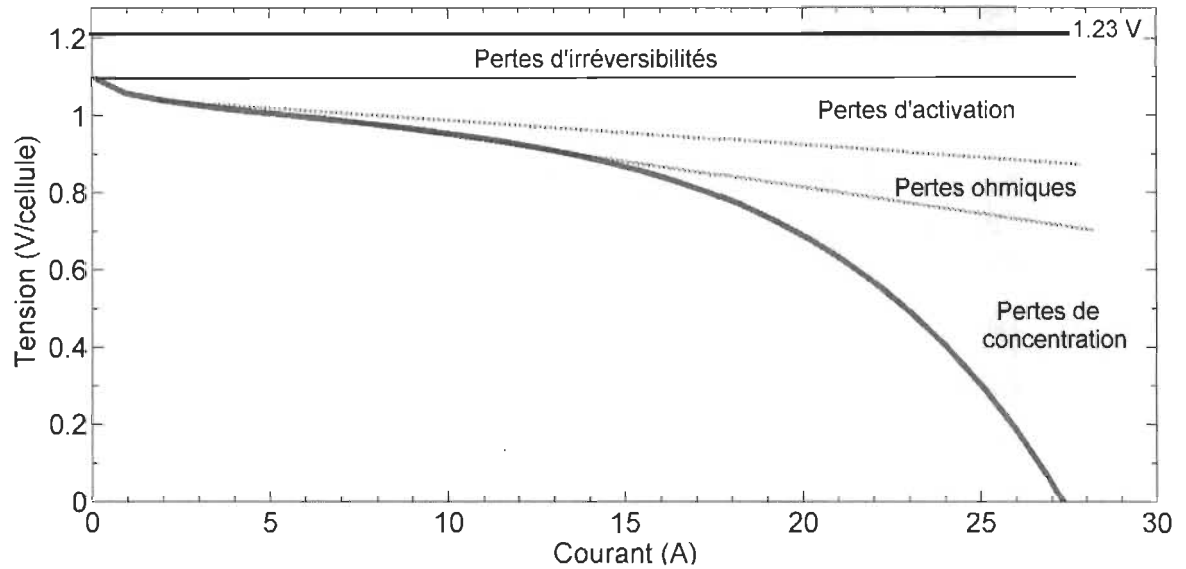


Figure 4.3 Courbe de polarisation d'une PEMFC

Parmi les modèles présentés dans le Tableau 4.3, on distingue quelques modèles qui ne considèrent pas les pertes de concentration (η_{conc}) dans le modèle. Ce choix est basé sur le fait que les pertes de concentration ont une faible influence sur la tension de sortie de la PEMFC. Cette affirmation est validée par les résultats d'une étude paramétrique effectuée au sein de notre équipe de recherche. Khalid et al. [135] ont vérifié l'influence des pertes d'activation (PA), ohmique (PO), de concentration (PC) et le potentiel de Nernst (OCV) sur la tension de la cellule. Cela est effectué par la méthode d'analyse de variance ANOVA et les résultats de l'étude sont présentés par la Figure 4.4.

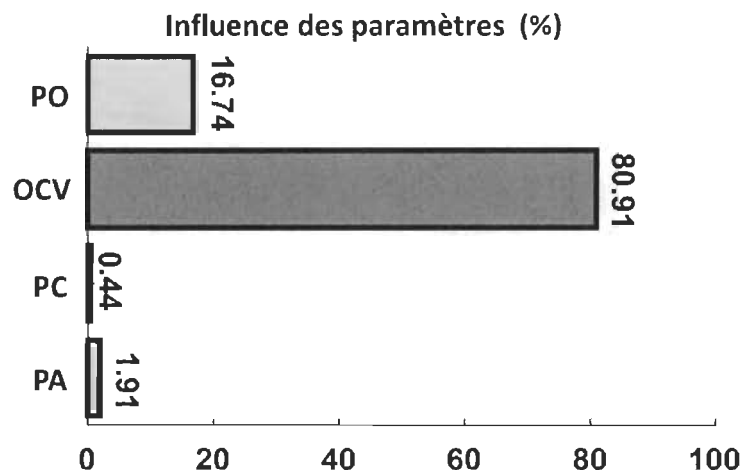


Figure 4.4 Influence des paramètres sur l'estimation de la tension de la PEMFC [135]

La Figure 4.4 représente l'effet de chaque paramètre sur l'estimation de la tension. Selon cette Figure, le potentiel de Nernst et les pertes ohmiques ont les impacts les plus importants sur la tension de sortie d'environ 80% et 17% respectivement. Les pertes de concentration ont un faible effet sur la sortie du modèle et du point de vue statistique, peuvent être ignorées. Cependant, cette supposition rend la prédiction de la puissance maximale très difficile. La Figure 4.5 montre la courbe de la puissance estimée avec et sans considération des pertes de concentration. Comme on le voit sur cette figure, l'estimation de la puissance maximale de la PEMFC sans considérer les pertes de concentration n'est pas très précise. À cet égard, tous les paramètres du modèle doivent être estimés en ligne pour améliorer l'exactitude des résultats. Par conséquent, les modèles qui ne considèrent pas les pertes de concentration tels que les modèles de Srinivasan et al. [146] et Mann et al. [147] ne seront pas choisis pour représenter la PEMFC.

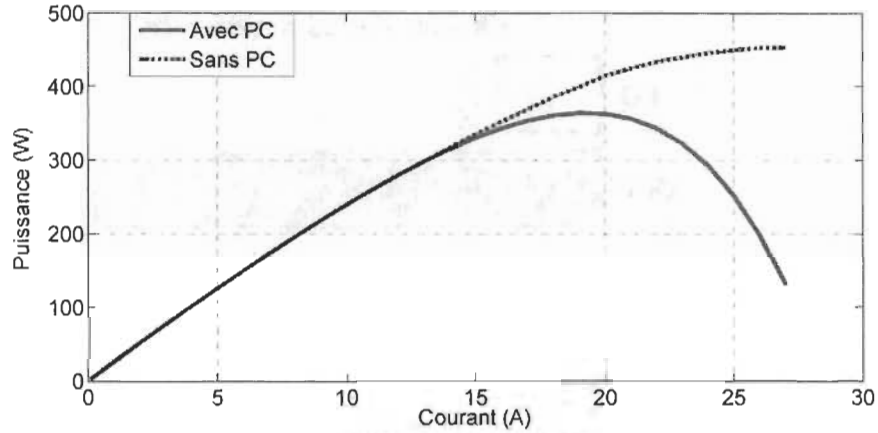


Figure 4.5 Courbes de puissance de la PEMFC estimées à 5 °C avec et sans pertes de concentration (PC)

La plupart des modèles semi-empiriques sont validés expérimentalement. La méthode de validation consiste à comparer la courbe de polarisation estimée à la courbe de polarisation mesurée. Si les deux courbes sont en bon accord, le modèle est considéré comme fiable. Saadi et al. [153] ont comparé expérimentalement les modèles Amphlett, Larminie-Dicks et Chamberlin-Kim. Les résultats de comparaison sont présentés par la Figure 4.6 et le Tableau 4.4.

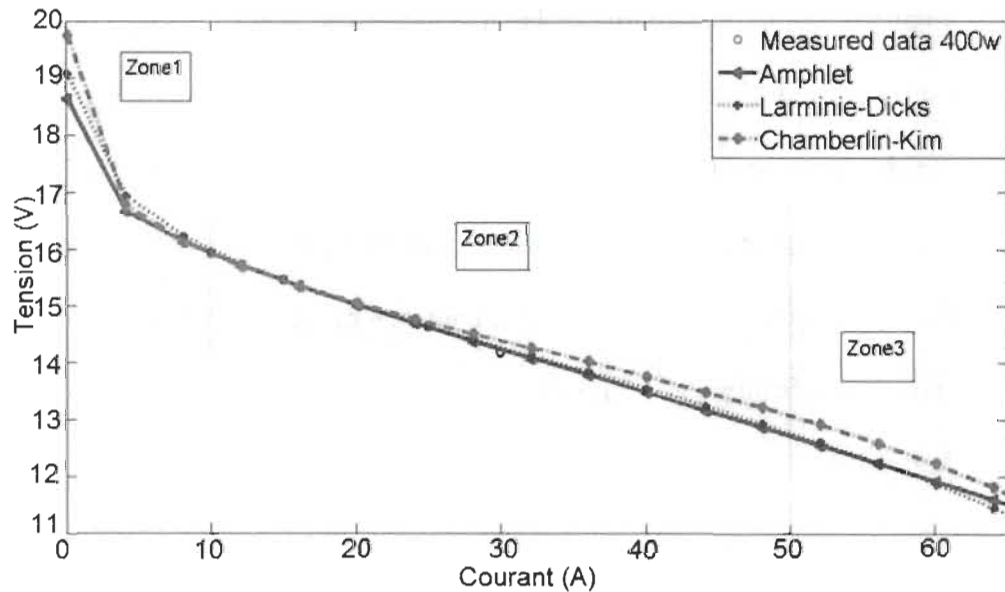


Figure 4.6 Courbes de polarisation estimées par les trois modèles (Amphlett, Larminie-Dicks et Chamberlin-Kim) pour une PEMFC de 400 W [153]

Tableau 4.4 Propriétés des trois modèles [153]

	Amphlett	Larminie-Dicks	Chamberlin-Kim
Nombre de paramètres à estimer	8	7	5
Nombre de variables	4	1	1
Simplicité	Complexe : il prend en compte tous les paramètres physiques du système	Complexe : Il prend en compte trois courants. Par conséquent, les pertes ohmiques, actives et de diffusion ont une partie linéaire supplémentaire.	Simple : il néglige le courant i_n et combine i_0 avec le potentiel de Nernst
Précision	Très précis	Bonne précision	Erreur maximale autour de 1,4%
Finesse	Prédiction de la performance et du comportement de la PEMFC.	Adéquation pour le système de conception et de contrôle	
Effet de la température	Considère la température	Néglige la température, mais théoriquement les constantes A et B changent en fonction de la température. La variation de la température sera compensée par la variation des paramètres ce qui influence l'ordre de grandeur de ces paramètres.	

Il a été conclu que le modèle Amphlett est le modèle le plus compliqué, mais le plus précis [153]. Cependant, le modèle de Chamberline-Kim est le plus simple, mais les paramètres choisis ont donné un pourcentage d'erreur d'environ 1,4% dans la zone des pertes de concentration [153]. Concernant, le modèle Larminie-Dicks, il donne des résultats acceptables. Pour conclure, le modèle Amphlett est retenu parce qu'il est plus avantageux que les autres modèles en termes de précision et de signification physique. Après avoir exclu les

modèles moins adaptés à notre besoin, on se concentre avec les trois derniers modèles : Amphlett, Squadrito et Boulon. Le modèle d'Amphlett a montré de bons résultats en termes de précision. De même les modèles de Squadrito et Boulon ont été utilisés dans des travaux antérieurs de notre équipe de recherche et ils ont montré un bon niveau de précision. La littérature montre l'efficacité de ces trois modèles à reproduire le comportement électrochimique de la PEMFC pour une plage de température entre 15 °C et 40 °C. Par contre, l'efficacité de ces modèles reste à valider à basse température. Par conséquent, ces trois modèles seront comparés afin d'identifier le meilleur modèle permettant de reproduire le comportement de la PEMFC au cours d'un démarrage à froid. Plus de détails sur les 3 modèles sont présentés dans la suite.

Modèle Squadrito :

$$V_{cell} = E_{nesnst} - \xi_{act} - \xi_{ohm} - \xi_{conc}$$

$$V_{cell} = V_0 - b \log(i_{fc}) - r i_{fc} + \alpha (i_{fc})^k \log(1 - \beta i_{fc}) \quad (4.1)$$

Avec V_{cell} est la tension de cellule (en V), V_0 est le potentiel thermodynamique de la réaction chimique à circuit ouvert (en V). Ce paramètre dépend de la température de la PEMFC et de la pression partielle d'oxygène et d'hydrogène [154]. La surtension d'activation, présentée par " $b \log(i_{fc})$ " est la somme de la surtension anodique et cathodique [151]. Les paramètres i_{fc} et b sont respectivement définis comme la densité de courant ($A.cm^{-2}$) et un coefficient empirique dépendant de la température de la PEMFC, de la dégradation de la PEMFC et de l'humidité de la membrane. La surtension ohmique, présentée par " $r i_{fc}$ ", est définie comme la résistance du transfert de protons et d'électrons à l'intérieur de la membrane et des électrodes. La surtension ohmique dépend principalement de la résistance interne de la

membrane (r en Ω). Le paramètre r dépend de la conductivité de la membrane, de l'épaisseur de la membrane et de la température de la PEMFC. La valeur du paramètre r peut être approximée expérimentalement en calculant la pente de la courbe de polarisation dans la région ohmique. La surtension de concentration, présentée par " $\alpha(i_{fc})^k \log(1 - \beta i_{fc})$ ", survient lorsque la PEMFC fonctionne à haute densité de courant. Les variables α et k sont respectivement un paramètre lié au mécanisme de diffusion (entre 0.3 et 1.8) et un paramètre d'ajustement, sans signification physique (entre 1 et 4) [151]. Le paramètre β est l'inverse de la densité de courant limite de la PEMFC (0.8 A.cm^{-2}). Le courant limite de la PEMFC correspond au courant maximal auquel le taux maximum de carburant est appliqué, c'est-à-dire le courant correspondant à la concentration nulle du réactif [127]. Une interprétation détaillée des paramètres α et k et leurs plages de valeur sont fournies dans la référence [151]. Le modèle de Squadrito nécessite peu de capteurs, seulement des mesures de courant et de tension, et quatre paramètres à identifier (V_0 , b , r et a).

Modèle Amphlett :

$$V_{cell} = E_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{con}$$

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T_{fc} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5}T_{fc}[\ln(P_{H_2}) + 0.5\ln(P_{O_2})] \quad (4.2)$$

$$\begin{cases} \eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T_{fc} + \xi_3 T_{fc} \log(CO_2) + \xi_4 T_{fc} \log(i_{fc}) \\ CO_2 = \frac{P_{O_2}}{5.08 \times 10^6 \exp(-498/T_{fc})} \end{cases} \quad (4.3)$$

$$\eta_{ohmic} = -i_{fc} R_{internal} = -i_{fc} (\mu_1 + \mu_2 T_{fc} + \mu_3 i_{fc}) \quad (4.4)$$

$$\eta_{con} = B \log \left(1 - \frac{J_{fc}}{J_{max}} \right) \quad (4.5)$$

Avec V_{cell} (en V) est la tension de cellule et E_{Nernst} (en V) est le potentiel thermodynamique de la réaction chimique à circuit ouvert. E_{Nernst} est calculé par la formule théorique présentée par l'équation (4.2). L'équation (4.2) est définie en fonction de la température de la PEMFC (T_{fc} en K), la pression de l'hydrogène du côté de l'anode (P_{H_2} en Pa) et la pression de l'oxygène du côté de la cathode (P_{O_2} en Pa). Les pertes d'activation (η_{act}) sont présentées par l'équation (4.3) qui est définie en fonction du courant fourni par la PEMFC (i_{fc} en A), la concentration de l'oxygène (CO_2 en mol.cm^{-3}) et les paramètres ξ_n ($n = 1 \dots 4$) qui sont des coefficients empiriques, basés sur la mécanique des fluides, la thermodynamique, l'électrochimie et ils dépendent aussi des matériaux et du type de la PEMFC [144]. La plage de valeurs de ces paramètres est présentée dans Tableau 4.5.

Tableau 4.5 Plage de valeurs des paramètres à estimer dans la région d'activation [144]

Les paramètres	Plage de valeur	
	Minimum	Maximum
ξ_1	-0.8532	-1.997
ξ_2	0.001	0.005
ξ_3	3.6×10^{-5}	9.8×10^{-5}
ξ_4	-2.6×10^{-4}	-0.954×10^{-4}

Les pertes ohmiques (η_{ohmic}), présentées par l'équation (4.4), sont calculées en fonction de la température (T_{fc}) en raison du fait que la diffusivité d'eau et la conductivité de la membrane changent avec la température et en fonction du courant (i_{fc}), puisque les flux de protons et d'eau varient avec le courant [144]. Les paramètres μ_1, μ_2, μ_3 sont des coefficients empiriques sans signification physique. Ils varient en fonction de T_{fc} et i_{fc} afin d'estimer la résistance interne de la PEMFC ($R_{internal}$). La valeur estimée de $R_{internal}$ peut être validée

expérimentalement en la comparant avec la valeur de la pente de la courbe de polarisation dans la région ohmique.

Les pertes de concentration η_{con} , présentées par l'équation (4.5), varient en fonction des paramètres B , J_{fc} et J_{max} . Ces paramètres sont respectivement définis comme une constante empirique qui dépend des conditions de fonctionnement de la PEMFC, la densité de courant ($A.cm^{-2}$) et la densité de courant limite ($0.833 A.cm^{-2}$). Le modèle Amphlett nécessite trois capteurs (des mesures de courant, de tension et de température), et 8 paramètres à identifier ($\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \beta$). La pression d'oxygène (P_{O_2}) est constante pour notre application.

Modèle Boulon :

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{con}$$

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T_{fc} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5}T_{fc}[\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})] \quad (4.6)$$

$$\eta_{act} = K_1 \frac{R+T_{fc}}{F} \log\left(\frac{j+j_{loss}}{j_0}\right) \quad (4.7)$$

$$j_0 = K_2 \frac{P_{O_2}}{P_0} \exp\left(-\frac{E_c}{RT_{fc}}\left(1 - \frac{T_{fc}}{T_0}\right)\right) \quad (4.8)$$

$$\eta_{ohm} = R_m i_{fc} \quad (4.9)$$

$$R_m = K_4 \frac{t_{mb}}{b_{11} * \Lambda_{mb} - b_{12}} \exp\left(-\alpha\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{fc}}\right)\right) \quad (4.10)$$

$$\eta_{con} = K_3 T_{fc} \log\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad (4.11)$$

La signification physique des différents paramètres du modèle Boulon est présentée dans le tableau ci-dessous. Les valeurs affectées aux différents paramètres sont basées sur la

littérature [155], la fiche technique et des données expérimentales de la PEMFC Horizon 500 W.

Tableau 4.6 Les paramètres du modèle Boulon

Les paramètres	Signification physique	Valeurs	Unités
R	Constante de gaz universelle	8.314	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
F	Constante de Faraday	96485	A.mol^{-1}
j	Densité de Courant délivrée par la PEMFC	mesurée par des capteurs de courant	A.m^{-2}
j_{loss}	Densité de Courant interne	0.001	A.m^{-2}
j_0	Densité de Courant d'échange : À partir de laquelle, les pertes d'activation apparaissent	Calculée par l'équation (4.8)	A.m^{-2}
P_{O_2}	Pression d'oxygène	101325	Pa
P_{H_2}	Pression d'hydrogène	6.10^4	Pa
P_0	Pression standard	101325	Pa
E_c	Énergie d'activation de la réaction	66	kJ.mol^{-1}
T_0	Température standard	298.15	K
T_{fc}	Température de la PEMFC	Mesuré par des capteurs de température	K
R_m	Résistance de la membrane	Calculée par l'équation (4.10)	Ω
I_{fc}	Courant délivré par la PEMFC	Mesuré par des capteurs de courant	
t_{mb}	Épaisseur de la membrane	$5 \cdot 10^{-5}$	m
A_{mb}	Teneur en eau de la membrane	5	-
b_{11}	Paramètre expérimentalement identifié	$5.139 \cdot 10^{-5}$	-
b_{12}	Paramètre expérimentalement identifié	$3.26 \cdot 10^{-5}$	-
α	Paramètre expérimentalement identifié	1268	K
j_L	Densité de courant limite	0.684	A.m^{-2}
K_1	Coefficient d'ajustement	Paramètres à identifier	-
K_2	Coefficient d'ajustement	Paramètres à identifier	A.cm^{-2}
K_3	Coefficient d'ajustement	Paramètres à identifier	V.K^{-1}
K_4	Coefficient d'ajustement	Paramètres à identifier	$\Omega.\text{cm}^2$

Le modèle Boulon nécessite trois capteurs (des mesures de courant, de tension et de température), et 4 paramètres à identifier (K_1 , K_2 , K_3 , K_4). La pression d'oxygène (P_{O_2}) est constante pour notre application.

Les modèles Squadrito, Boulon et Amphlett seront comparés expérimentalement dans la suite. Pour ce faire, il faut bien choisir l'algorithme d'identification récursive qui permettra d'identifier les paramètres des différents modèles en ligne.

4.1.3 Choix de l'algorithme d'identification récursive

Le choix de l'algorithme d'identification récursive dépend principalement de la structure des paramètres à estimer (linéaire ou non linéaire). Un nombre élevé de paramètres à estimer peut augmenter le temps de calcul de l'algorithme, surtout si les paramètres sont non-linéaires. Pour notre application, les modèles choisis émulent le comportement non-linéaire de la PEMFC, mais les paramètres à estimer sont de structure linéaire ce qui minimise le temps de calcul lors du processus d'identification. Plusieurs algorithmes peuvent être utilisés pour l'estimation récursive des paramètres des modèles choisis. Afin de choisir l'algorithme le plus adapté à notre besoin, une étude comparative de 3 algorithmes d'identification récursive a été effectuée. Les algorithmes choisis sont l'algorithme des moindres carrés récurrents (RLS), l'estimateur du maximum de vraisemblance récursif (RML) et l'algorithme du filtre de Kalman. Ces algorithmes ont été comparés dans le cadre d'une collaboration avec mon collègue Mohsen Kandi Dayeni. L'étude comparative a été effectuée pour identifier l'algorithme qui présente la convergence la plus rapide et l'erreur de prédiction la plus faible. Les algorithmes ont été comparés expérimentalement sur deux PEMFC avec différent niveau de dégradation. Ils ont montré de bonnes performances pour l'identification des paramètres

des modèles de Squadrito et Amphlett. Les trois algorithmes sont capables d'estimer en temps réel la tension de sortie de la PEMFC à un niveau satisfaisant. Cependant, RML a montré plus de robustesse dans le traitement du bruit. Par conséquent, l'algorithme RML a été choisi pour identifier les paramètres des modèles Amphlett, Squadrito et Boulon. Plus de détails sur l'étude comparative des trois algorithmes sont présents dans les références suivantes [144, 145].

L'algorithme RML permet d'estimer le comportement non-linéaire de la PEMFC (Courbe de polarisation) en identifiant les paramètres des modèles dépendamment des données fournies par la PEMFC (Figure 4.7). La courbe de polarisation de la PEMFC, estimée par le processus d'identification, sera utilisée pour trouver la puissance maximale de la PEMFC tout au long du démarrage à froid.

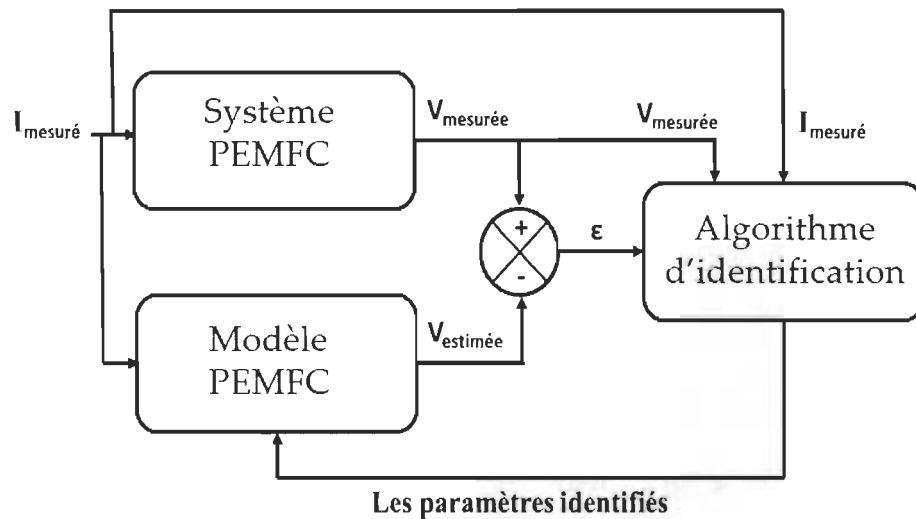


Figure 4.7 Synoptique de l'identification des paramètres de la PEMFC

4.1.3.1 L'algorithme RML :

Commençons par présenter les différents modèles sous leur forme matricielle telle que présentée par l'équation (4.12).

$$[Y(k)] = [X(k)]^T [h(k)] \quad (4.12)$$

Le vecteur de régression $X(k)$ définit l'évolution des paramètres mesurés du système PEMFC. $Y(k)$ présente la tension mesurée du système PEMFC. L'algorithme RML identifie les paramètres du vecteur $h(k)$ dépendamment des données mesurées de la PEMFC et en minimisant l'erreur quadratique de prédiction $e(k)$. Le vecteur des paramètres à identifier des différents modèles est présenté par les matrices suivantes :

$$\text{Modèle Squadrito : } h(k) = [V_0(k); b(k); r(k); \alpha(k)] \quad (4.13)$$

$$\text{Modèle Amphlett : } h(k) = [\xi_1(k); \xi_2(k); \xi_3(k); \xi_4(k); \mu_1(k); \mu_2(k); \mu_3(k); \beta(k)] \quad (4.14)$$

$$\text{Modèle Boulon : } h(k) = [K_1(k); K_2(k); K_3(k); K_4(k)] \quad (4.15)$$

Puisque l'algorithme RML considère que le bruit de mesure est lié au vecteur de régression, les paramètres à estimer ne peuvent plus être considérés comme une régression linéaire due aux données non observées [145]. Par conséquent, certaines approximations sont nécessaires pour former l'algorithme récursif. Les différents modèles seront reformulés pour considérer la partie d'estimation d'erreur comme suit :

$$V_{FC} = n \times (E_{Nemst} + V_{act} + V_{ohmic} + V_{con} + c_1(k)e(k-1) + c_2(k)e(k-2) + c_3(k)e(k-3)) \quad (4.16)$$

Avec e est l'erreur de prédiction et c est le paramètre ajouté pour la prédiction d'erreur. Lors de la reformulation de l'algorithme RML, les éléments non observés du vecteur de

régression $X(k)$ sont remplacés par les paramètres $e(k - n)_{n:1-3}$ et de nouveaux vecteurs de paramètres $h(k)$ sont définis comme suit :

Modèle Squadrito:

$$h(k) = [V_0(k); b(k); r(k); \alpha(k); c_1(k); c_2(k); c_3(k)] \quad (4.17)$$

$$x(k) = \left[1; \log(i_{fc}(k)); i_{fc}; (i_{fc}(k))^k \log\left(1 - \beta i_{fc}(k)\right); e(k-1); e(k-2); e(k-3) \right] \quad (4.18)$$

Modèle Amphlett :

$$h(k) = [1; \xi_1(k); \xi_2(k); \xi_3(k); \xi_4(k); \mu_1(k); \mu_2(k); \mu_3(k); \beta(k); c_1(k); c_2(k); c_3(k)] \quad (4.19)$$

$$x(k) = \left[E_{Nernst}; 1; T_{fc}(k); T_{fc}(k) \log(CO_2); T_{fc}(k) \log(i_{fc}(k)); -i_{fc}(k); -i_{fc}(k) T_{fc}(k); -(i_{fc}(k))^2; \log\left(1 - \frac{J_{fc}(k)}{J_{max}}\right); e(k-1); e(k-2); e(k-3) \right] \quad (4.20)$$

Modèle Boulon :

$$h(k) = [1; K_1(k); K_2(k); K_3(k); K_4(k); c_1(k); c_2(k); c_3(k)] \quad (4.21)$$

$$x(k) = \left[E_{Nernst}; \frac{R + T_{fc}}{F} \log\left(\frac{j + j_{loss}}{j_0}\right); i_{fc}; T_{fc} \log\left(1 - \frac{j}{j_L}\right); e(k-1); e(k-2); e(k-3) \right] \quad (4.22)$$

L'étape suivante, après avoir défini $h(k)$ et $X(k)$, est de remplacer le vecteur de régression $X(k)$ par un vecteur de régression filtré par les coefficients du paramètre de bruit $C(q^{-1})$ tel que présenté par l'équation (4.23) [156].

$$\psi(k) = \frac{X(k)}{C(q^{-1})} \quad (4.23)$$

L'algorithme RML est présenté par les équations (4.23)-(4.27).

$$h(k+1) = h(k) + K(k+1) e(k+1) \quad (4.24)$$

$$K(k+1) = \frac{P(k) \psi(k+1)}{1 + \psi(k+1)^T P(k) \psi(k+1)} \quad (4.25)$$

$$P(k+1) = P(k) - K(k+1) \psi(k+1)^T P(k) \quad (4.26)$$

$$e(k+1) = Y(k+1) - \psi(k+1)^T h(k) \quad (4.27)$$

Avec $K(k)$ est le gain de Kalman et $P(k)$ est la matrice de covariance de l'erreur de prédiction $e(k)$. Les équations (4.23)-(4.27) sont résolues récursivement pour identifier les paramètres du vecteur $h(k)$. Les paramètres du filtre ψ sont l'opérateur de décalage q^{-1} et le polynôme estimé des paramètres $c_n(k)$ ($C(q^{-1})$). Une explication détaillée de l'algorithme décrit précédemment est présentée dans les références [157, 158].

4.1.3.2 Modification de l'algorithme RML

Lorsque les paramètres du système réel varient considérablement dans le temps tels que les paramètres des PEMFCs, l'algorithme RML peut perdre sa précision durant le processus d'identification et des erreurs d'approximation peuvent apparaître. Cela est dû à la structure du facteur d'oubli qui est considéré comme constant [159]. Pour faire face à la grande variation des paramètres, une nouvelle structure de facteur d'oubli doit être introduite [160]. Les principales structures pour mettre à jour les facteurs d'oubli sont la structure directionnelle (DF) et la structure exponentielle (EF) [160]. L'algorithme RLS avec un facteur d'oubli exponentiel est approprié pour l'identification et le contrôle adaptatif des systèmes dont ces paramètres varient rapidement dans le temps [130]. Cependant, lorsque l'entrée n'est pas persistante, et que les anciennes données sont écartées du processus d'estimation, la matrice

de covariance $P(k)$ augmente exponentiellement avec le facteur d'oubli exponentiel [159]. C'est ce qu'on appelle en anglais 'Estimator Wind-up'. Pour résoudre ce problème, un estimateur avec un facteur d'oubli directionnel peut être utilisé. Cet estimateur n'oublie les informations que si les nouvelles informations collectées assurent la convergence des estimations et évite les larges variations des paramètres estimés [159]. De plus, la matrice de covariance est décomposée selon la décomposition de Bierman pour assurer une fonction semi-définie positive et éviter l'instabilité numérique (équation (4.32)) [161]. En plus, un facteur supplémentaire $(B(t)I)$ a été ajouté à la matrice de covariance telle que présentée par l'équation (4.33) afin d'éviter que le déterminant de l'équation (4.33) égale à zéro. L'algorithme RML couplé à un facteur d'oubli directionnel est considéré comme un estimateur adaptatif. L'algorithme RML est réécrit sous la forme suivante :

$$\psi(k) = \frac{x(k)}{C(q^{-1})} \quad (4.28)$$

$$h(k+1) = h(k) + K(k+1) e(k+1) \quad (4.29)$$

$$\beta(k+1) = \begin{cases} \partial(k+1) - \frac{1 - \partial(k+1)}{x(k+1)^T P(k) x(k+1)} & ; \text{si } x(k+1)^T P(k) x(k+1) > 0 \\ 1 & ; \text{si } x(k+1)^T P(k) x(k+1) = 0 \end{cases} \quad (4.30)$$

$$K(k+1) = \frac{P(k) \psi(k+1)}{1 + \psi(k+1)^T P(k) \psi(k+1)} \quad (4.31)$$

$$P(k+1) = U(k+1) D(k+1) U(k+1)^T \quad (4.32)$$

$$P(k+1) = P(k) - \frac{P(k) \psi(k+1) \psi(k+1)^T P(k)}{\beta(k)^{-1} + \psi(k+1)^T P(k) \psi(k+1) + B(t)I} \quad (4.33)$$

$$e(k+1) = Y(k+1) - \psi(k+1)^T h(k) \quad (4.34)$$

Avec B est une constante qui augmente instantanément la matrice de covariance, I est une matrice d'identité et $\beta(k)$ est le facteur d'oubli directionnel. Plus de détails sur la structure de

la matrice de covariance peuvent être trouvés dans les références [160, 161]. Les équations (4.28-4.34) sont résolues récursivement pour identifier les paramètres du vecteur $h(k)$ à l'instant k à partir des paramètres de l'instant $k-1$. Par conséquent, il faut bien choisir les paramètres initiaux $h(0)$ pour assurer la convergence de l'algorithme. L'initialisation de l'algorithme sera détaillée dans la section 4.2.2.

4.1.4 Algorithme de recherche d'extremum

Dans le but d'identifier la puissance maximale de la PEMFC, un algorithme d'identification récursive (RML) a été choisi pour identifier en ligne les paramètres d'un modèle semi-empirique de la PEMFC (modèles Squadrito, Amphlett et Boulon). Ce processus d'identification récursive permettra de mettre à jour la courbe de polarisation et la courbe de puissance du système PEMFC toute au long du démarrage à froid. Le processus d'identification récursive est couplé à un algorithme de recherche d'extremum, permettant d'identifier la puissance maximale à partir de la courbe de puissance estimée. L'algorithme de recherche d'extremum est présenté par les équations (4.35)-(4.40).

$$t : \text{table} \quad (4.35)$$

$$I : \text{integer} \quad (4.36)$$

$$I := t[1] \quad (4.37)$$

$$\text{for } j := 2 \text{ to } \text{long.tab} \text{ do} \quad (4.38)$$

$$\text{If } t[j] > I \text{ then } I := t[j] \quad (4.39)$$

$$I_{pmax} = I \quad (4.40)$$

Dans la suite, on présentera la stratégie globale de démarrage à froid, ainsi que le banc d'essai et la validation expérimentale de la stratégie proposée.

4.2 Stratégie globale de démarrage à froid

La stratégie globale de démarrage à froid présente une interaction entre le processus de purge à l'arrêt de la PEMFC et le processus de chauffage au démarrage. La purge à l'arrêt permet de diminuer le potentiel de congélation d'eau résiduelle dans la pile pendant son arrêt. Au démarrage, le processus de chauffage proposé maximise la chaleur générée par la pile pour augmenter rapidement sa température jusqu'à la température de congélation (0 °C).

Procédure de purge à l'arrêt de la PEMFC :

Pour les applications automobiles, la durée de la purge est très importante, car une énergie supplémentaire est consommée pendant le processus de purge, et elle doit être contrôlée pour éviter la déshydratation totale de la membrane [54]. En plus, la température de la pile au moment de la purge est un paramètre qui influe considérablement la qualité de la purge [48, 52]. Par conséquent une stratégie de purge efficace est nécessaire.

Concernant la température de purge, il a été montré dans la littérature qu'à l'arrêt de la PEMFC, l'eau est sous forme gazeuse suite à la température élevée de la pile. Par conséquent, il est préférable d'attendre que la température interne de la PEMFC diminue afin que l'état de l'eau se transforme de l'état gazeux à l'état liquide. Une fois que l'eau est en état liquide, il faut la purger avant que la température de la PEMFC atteigne la température de congélation. En se basant sur la littérature, on a pu confirmer que la température idéale pour purger la PEMFC est 5 °C [52].

Concernant la durée de purge, plusieurs travaux de recherche ont montré qu'une courte durée de purge n'élimine pas assez d'eau résiduelle ce qui augmente le potentiel de congélation d'eau dans la pile. Par contre, une longue durée de purge augmente la résistance de la membrane de manière critique, ce qui limite le courant produit par la pile lors du démarrage à froid et donc réduire la quantité de la chaleur générée [63, 65]. En se basant sur la littérature, on a confirmé que la durée de purge était généralement comprise entre 90-120 s dans les véhicules à pile à combustible [66, 67]. Une étude paramétrique a été effectuée afin d'identifier la meilleure durée de purge à l'arrêt du véhicule. Les résultats expérimentaux, présentés en annexe F, montrent que la durée de purge de 90 s offre les meilleures performances de démarrage à froid. L'organigramme du processus de purge est présenté ci-dessous.

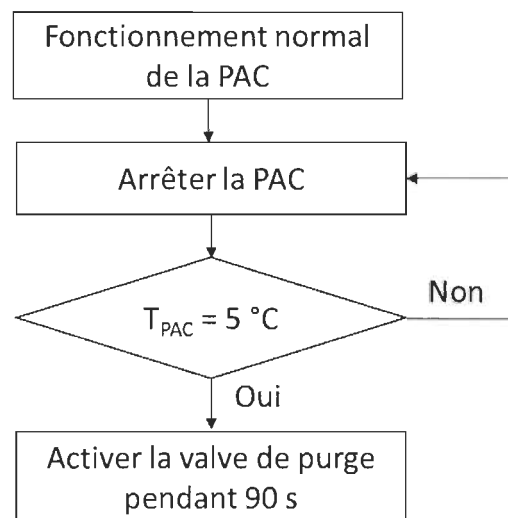


Figure 4.8 Organigramme du processus de purge

Procédure de chauffage subséquente à un arrêt avec purge:

La procédure de chauffage est basée sur un contrôle adaptatif du courant de la PEMFC dans le but de maximiser la chaleur exothermique générée lors du démarrage à froid. Le processus de contrôle sera divisé en 3 étapes (Figure 4.9):

1. Mettre à jour les paramètres d'un modèle PEMFC en utilisant un algorithme d'identification en ligne afin de mettre à jour la courbe de polarisation et la courbe de puissance du système PEMFC toute au long du démarrage à froid.
2. Trouver le courant optimal de fonctionnement en utilisant un algorithme de recherche d'extremum
3. Appliquer le courant optimal au système réel

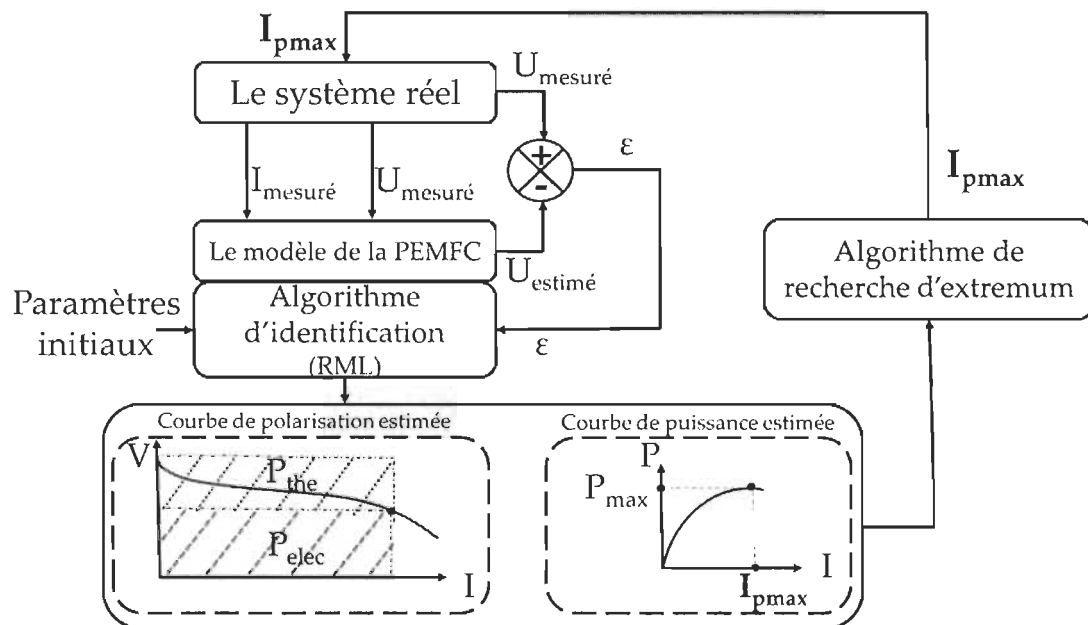


Figure 4.9 Le processus de contrôle

Les trois étapes seront exécutées en ligne tout au long du démarrage à froid. Dès que la température de la PEMFC atteint 0 °C, le processus de contrôle sera arrêté pour céder la place au fonctionnement normal de la PEMFC. L'organigramme de la stratégie globale de démarrage à froid est présenté par la Figure 4.10.

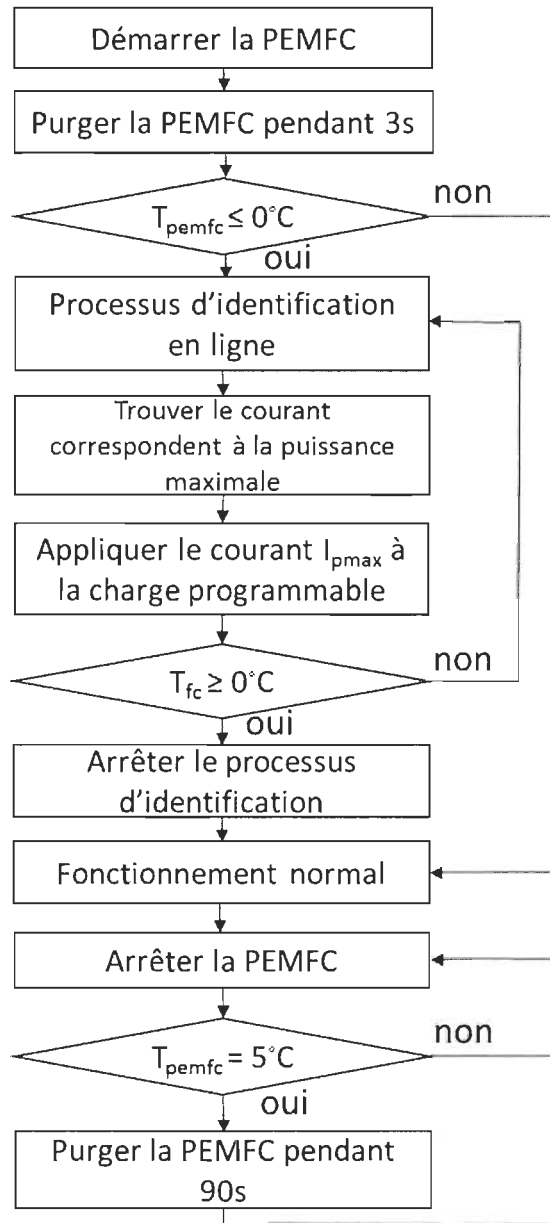


Figure 4.10 Organigramme de la stratégie globale de démarrage à froid

4.2.1 Banc d'essai

Le banc d'essai utilisé pour tester et valider la stratégie de démarrage adaptatif est présenté par la Figure 4.11. On a développé ce banc d'essai à l'Institut de recherche sur l'hydrogène et il est composé principalement d'une PEMFC à cathode ouverte de puissance nominale de 500 W. Les caractéristiques de la PEMFC sont présentées dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 Spécification technique de la PEMFC

Type	Pile à combustible à membrane d'échange de proton (PEMFC)
Puissance nominale	500 W
Nombre de cellule	36
Surface active de la membrane	54 cm ²
Surface de transfert de chaleur	0.14 m ²
Capacité thermique	690 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Épaisseur de la membrane	5 10 ⁻⁵ m
Poids (avec ventilateur et boîtier)	12 Kg
Taille	130 x 220 x 122 mm
Humidification	Auto-humidifié
Performance nominale	22 V à 23.5 A
Courant maximal	35 A
Pression d'hydrogène	0.5-0.6 bar (50-60 kPa)
Pression cathodique	1 Bar
Consommation nominale d'H ₂	7 L/min
Température ambiante	5 à 30 °C
Température maximale	65 °C
Efficacité du système	40% à 14 V
Refroidissement	Air (ventilateur de refroidissement)
Réactif	Hydrogène et Air
Pureté de l'hydrogène	99.999% H ₂ sec

La PEMFC à cathode ouverte est auto-humidifiée et refroidie à l'air. La pile à combustible utilisée est appelée PEMFC à cathode ouverte, car elle comprend deux ventilateurs pour alimenter la cathode en oxygène au lieu d'oxygène comprimé. De plus, les ventilateurs sont utilisés pour refroidir la pile en cas de surchauffe. La vitesse des ventilateurs de la PEMFC contrôle le débit d'air fourni à la cathode. La vitesse des ventilateurs dépend fortement de la puissance délivrée par la PEMFC et de la température de la pile. À basse température, une vitesse élevée des ventilateurs augmente le débit d'air froid, ce qui refroidit la PEMFC et influe sa capacité de démarrage à froid. Par conséquent, plusieurs essais ont été menés pour identifier la vitesse minimale des ventilateurs qui fournissent suffisamment d'oxygène à la PEMFC pour toutes ces plages de puissance. La vitesse minimum de fonctionnement des ventilateurs correspond à 35% de sa vitesse maximale et fournit à la PEMFC un débit d'air constant de

5 L/s. Côté anode, la PEMFC est équipée de 2 valves. Une valve d'entrée, permettant d'alimenter la PEMFC en hydrogène pur. Le débit d'hydrogène change avec la puissance de sortie, et il est généralement compris entre 0 et $11,67 \cdot 10^{-2}$ L/s. La valve de sortie est utilisée pour purger l'eau résiduelle pendant le fonctionnement de la PEMFC. En outre, il a été montré dans la littérature que l'azote présent dans l'air circule à travers la membrane polymère-électrolyte de la cathode vers l'anode, s'ajoutant à l'hydrogène gazeux dans les canaux anodiques [162]. L'accumulation de l'azote dans l'anode réduit les performances de PEMFC [122]. Par conséquent, une partie de l'hydrogène doit être purgée pour empêcher une accumulation excessive de l'azote du côté de l'anode. L'anode doit être purgée de manière récurrente afin d'éliminer l'eau et l'azote accumulés. Par conséquent, la PEMFC est purgée toutes les 10 secondes pour une durée de purge de 10 ms. Le débit d'échappement d'hydrogène pendant la purge dépend de la différence de pression entre l'environnement (1 bar) et l'anode. Selon le constructeur, la différence de pression entre l'anode et la cathode ne doit pas dépasser 0,6 bar pour éviter d'endommager la membrane. Le contrôle de la valve de purge, la vitesse du ventilateur, la vanne d'hydrogène et l'acquisition des données (température, courant, tension, débit d'hydrogène) sont effectués par un contrôleur National Instrument Compact RIO 9022 lié à un contrôleur propre à la PEMFC. Les deux contrôleurs ont été configurés via un programme LabVIEW, développé spécialement pour contrôler tous les auxiliaires de la PEMFC (valve d'H₂, valve de purge, pression, ventilateurs, court-circuit). En plus, le programme LabVIEW permet l'acquisition des données de la PEMFC telles que la température, le courant, la tension, le débit d'hydrogène, la puissance électrique et thermique de la PEMFC. Côté électrique, une charge programmable fabriquée par BK Precision avec une puissance maximale de 1200 W est connectée à la PEMFC afin d'émuler le comportement

d'un moteur électrique. La PEMFC testée est placée à l'intérieur d'une chambre climatique, utilisée pour émuler les conditions hivernales.

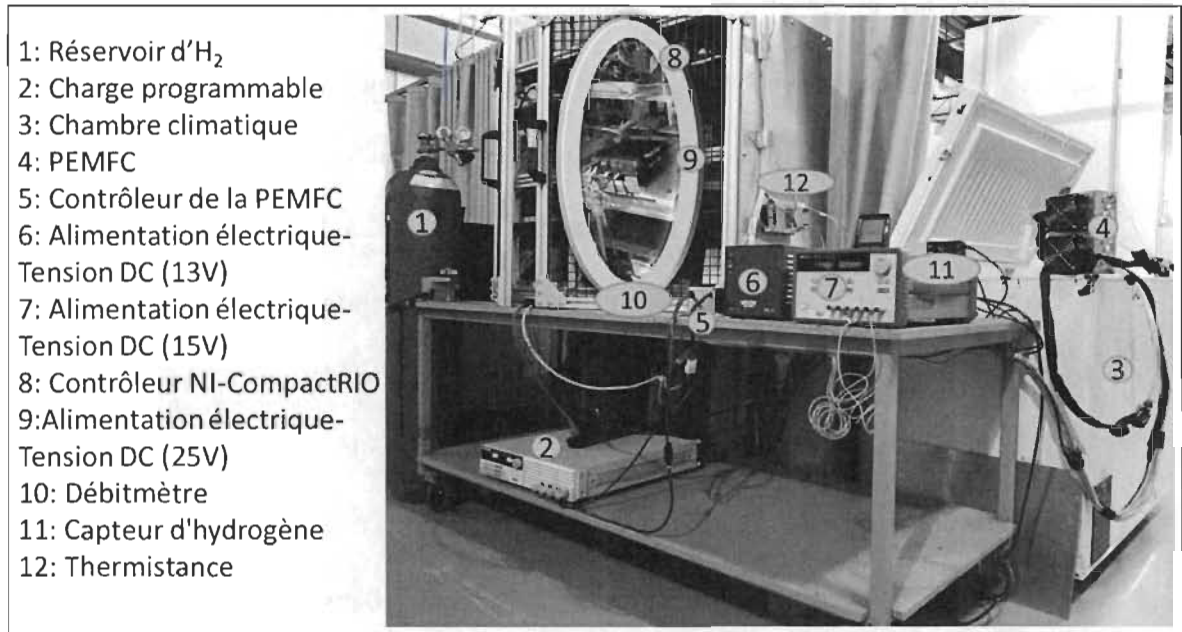


Figure 4.11 Banc d'essai réel

Côté logiciel, l'algorithme d'identification RML est codé sur MATLAB. Une fois validé en simulation, il a été introduit dans le programme LabVIEW via le module MathScript RT. Dans une première étape, l'algorithme RML reçoit les données de courant, de tension et de température provenant de la PEMFC via une communication Ethernet toutes les 100 ms. Dans une deuxième étape, l'algorithme RML estime les paramètres des modèles choisis. Dans la troisième étape, les paramètres estimés sont utilisés pour tracer la courbe de puissance en fonction du courant et le courant correspondant à la puissance maximale est identifié et envoyé à la charge programmable via une communication USB (Figure 4.12). Le processus est effectué en temps réel. L'architecture détaillée du banc d'essai est présentée ci-dessous.

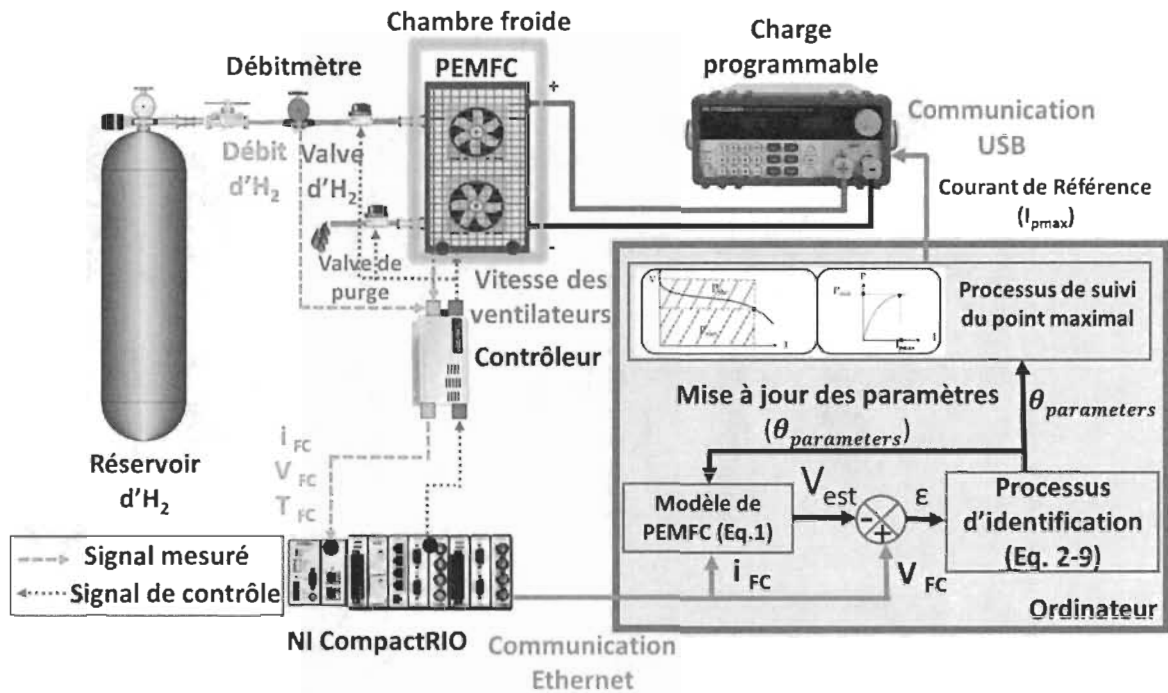


Figure 4.12 Architecture du banc d'essai

Concernant l'interface utilisateur, développée sur LabVIEW, elle est composée de deux interfaces. La première interface offre la possibilité de contrôler les différents auxiliaires de la PEMFC et l'acquisition de toutes les données de la PEMFC (Figure 4.13). La deuxième présente toutes les données liées à l'algorithme d'identification et au modèle de la PEMFC (Figure 4.13). Les trois modèles semi-empiriques (Squadrito, Amphlett, Boulon), qui ont été choisis précédemment pour le processus d'identification, ont été intégrés dans le programme LabVIEW afin de les comparer et choisir le meilleur en termes de précision. Les interfaces LabVIEW sont présentées dans la Figure 4.13.

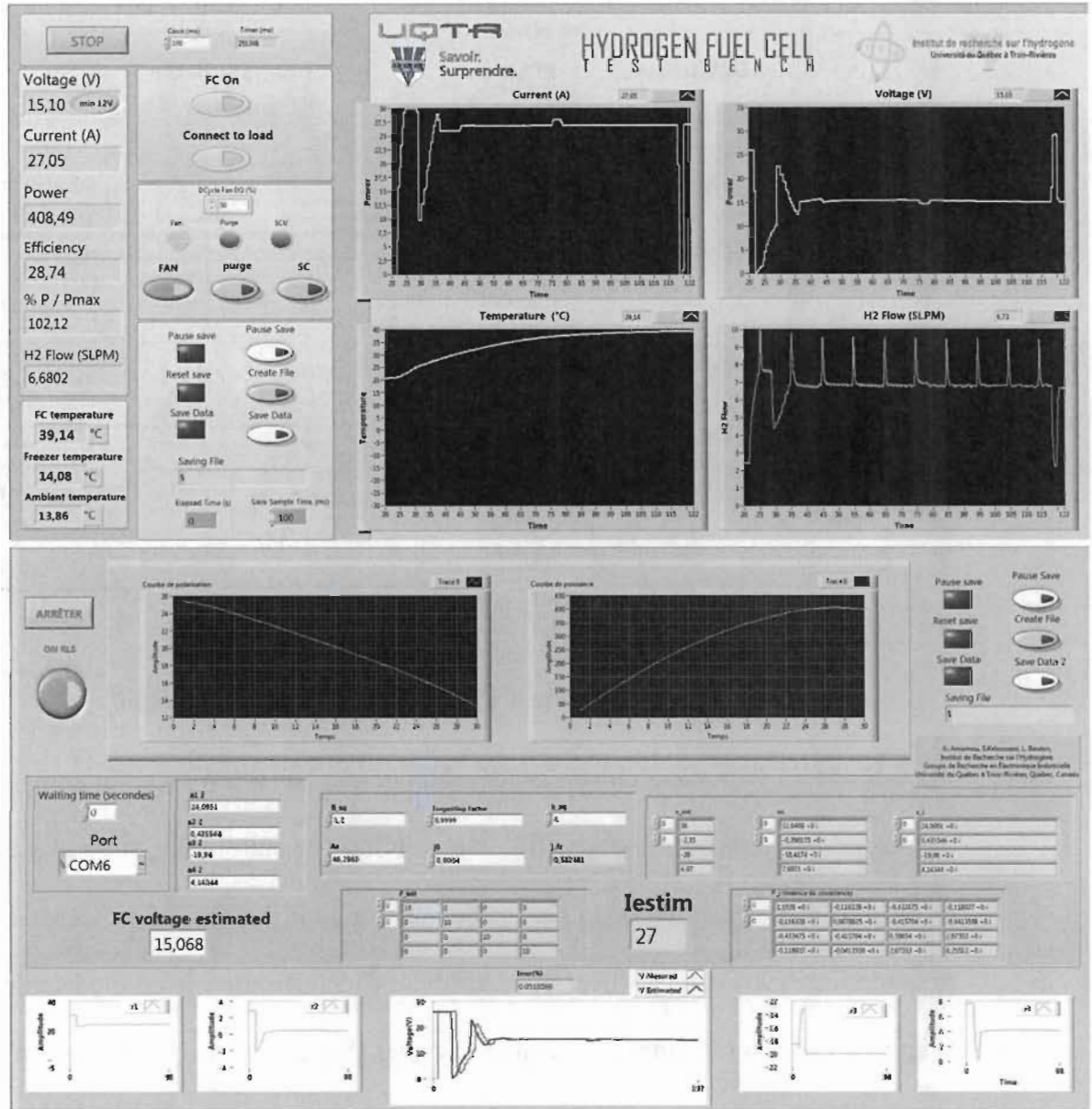


Figure 4.13 Les interfaces utilisateurs (LabVIEW)

Pour ce banc d'essai, on suppose que la tension et la température des différentes cellules de la PEMFC sont uniformes. On peut donc calculer la tension de la pile en multipliant la tension de la cellule par le nombre des cellules (N_{cell}).

$$V_{PEMFC} = V_{cell} N_{cell} \quad (4.41)$$

De même, on suppose que la densité de courant est uniforme sur toute la membrane. On peut donc calculer le courant en multipliant la densité de courant (j) par la surface de la membrane (S_{mem}). La puissance électrique et thermique de la PEMFC sont données respectivement par les équations (4.43) et (4.44).

$$I_{PEMFC} = j S_{mem} \quad (4.42)$$

$$P_{PEMFC} = V_{PEMFC} I_{PEMFC} \quad (4.43)$$

$$Q_{th} = \left(\frac{\Delta H}{2F} - V_{PEMFC} \right) I_{PEMFC} \quad (4.44)$$

Avec ΔH , F , V_{PEMFC} et I_{PEMFC} sont respectivement définis comme l'enthalpie de la réaction, la constante de Faraday, la tension de la PEMFC et le courant de la PEMFC.

Il convient de mentionner que trois piles à combustible ont été utilisées dans le banc d'essai. Les trois piles ont les mêmes propriétés, mais avec différents niveaux de dégradation. La stratégie proposée sera validée sur les trois PEMFCs afin de s'assurer du bon fonctionnement de la stratégie adaptative face à différents niveaux de dégradation de la PEMFC.

4.2.2 Procédure expérimentale

La stratégie proposée est "Plug and Play" de sorte qu'elle exige un minimum d'intervention de la part de l'utilisateur. Elle nécessite l'identification des paramètres initiaux du modèle utilisé, puisque le processus d'identification est basé sur un algorithme récursif qui identifie les paramètres à l'instant k à partir des paramètres de l'instant $k-1$. Les paramètres initiaux sont choisis dépendamment du comportement de la pile à -20 °C. Une fois les paramètres initiaux identifiés, la stratégie est autonome et n'exige plus aucune intervention externe.

Identification des paramètres initiaux de l'algorithme d'identification :

L'algorithme RML est basé sur la mise à jour continue des paramètres du modèle $h(k)$. Par conséquent, les paramètres initiaux $h(0)$ doivent être choisis près de la réalité pour éviter la divergence de l'algorithme. À cet égard, nous avons choisi les paramètres initiaux de sorte que le modèle de la PEMFC décrit le comportement de la PEMFC à -20 °C. L'identification des paramètres initiaux est effectuée par Curve Fitting Toolbox TM du logiciel MATLAB. Cette boîte à outils utilise les méthodes des moindres carrés pour identifier les paramètres initiaux. L'identification des paramètres nécessite un modèle paramétrique qui peut relier les données réelles aux données de prédiction. Pour notre application, les paramètres à identifier de différents modèles de pile à combustible sont linéaires en structure. Par conséquent, la méthode de moindre carré linéaire, qui minimise le carré additionné de la différence entre la valeur mesurée et estimée, est utilisée pour ajuster les modèles aux données expérimentales. Les données expérimentales utilisées dans l'étape de prétraitement proviennent d'un essai mené à une température initiale de -20 °C pour obtenir la courbe de polarisation de la pile à combustible, qui représentent parfaitement son comportement à basse température. Les paramètres initiaux sont présentés dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 Les paramètres initiaux de l'algorithme

Les modèles		Les paramètres initiaux							
		ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	μ_1	μ_2	μ_3	β
Amphlett et al. [148]	$V_{cell} = E_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{con}$ $E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T_{fc} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T_{fc} [\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})]$ $\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T_{fc} + \xi_3 T_{fc} \log(CO_2) + \xi_4 T_{fc} \log(i_{fc})$ $CO_2 = \frac{P_{O_2}}{5.08 \times 10^6 \exp(-498/T_{fc})}$ $\eta_{ohmic} = -i_{fc} R_{internal} = -i_{fc} (\mu_1 + \mu_2 T_{fc} + \mu_3 i_{fc})$ $\eta_{con} = B \ln(1 - \frac{j}{j_{max}})$	-2.12	0.005	-3.6 10^{-5}	-0.00029	0.06823	-0.00022	-0.00011	3.2
Squadrito et al. [151]	$V_{cell} = V_0 - b \log(i_{fc}) - r_{fc} + a_{fc} \log(1 - \beta i_{fc})$	V_0	b	r	α				
		0.86	-0.015	-0.316	5.924				
Boulon et al. [152]	$V_{cell,s} = E_n - \Delta V_{act} - \Delta V_{conc} - \Delta V_{ohm}$ $E_n = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{2F} + \frac{R T_{FC}}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} * P_{O_2}^{1/2}}{P_0^{3/2}} \right)$ $\Delta V_{act} = K_1 \frac{R T_{FC}}{F} \ln \left(\frac{j + j_{loss}}{j_0} \right)$ $\Delta V_{conc} = K_3 T_{FC} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)$ $\Delta V_{ohm} = R_m I_{FC}$ $j_0 = K_2 \frac{P_{O_2}}{P_0} \exp \left(-\frac{E_c}{R T_{FC}} \left(1 - \frac{T_{FC}}{T_0} \right) \right)$ $R_m = K_4 \frac{t_{mb}}{b_{11} * \Lambda_{mb} - b_{12}} \exp \left(-K_5 * \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{FC}} \right) \right)$	K_1	K_2	K_3	K_4				
		1.4	0.88 10^{-6}	1.4	1.9389				

Après avoir identifié les paramètres initiaux des trois modèles, on s'intéresse dans la suite à valider expérimentalement le processus d'identification en ligne.

Validation expérimentale du processus d'identification :

Le processus d'identification en ligne est composé principalement d'un algorithme d'identification récursive et un modèle représentant la PEMFC. L'algorithme d'identification ainsi que les modèles semi-empiriques ont été choisis après une étude comparative présentée précédemment. Cette étude comparative nous a révélé que l'estimateur adaptatif du maximum de vraisemblance récursif (RML) couplé à un modèle semi-empirique de la PEMFC satisfait les exigences de la stratégie proposée (Figure 4.14). Concernant les modèles de la PEMFC, trois modèles semi-empiriques ont été choisis parmi sept modèles. Les trois modèles sont efficaces à reproduire le comportement de la PEMFC à température ambiante. Par contre, leurs performances à reproduire le comportement électrochimique de la PEMFC à basse température et face à la dégradation de la PEMFC restent à valider. Par conséquent, on présentera dans la suite une étude expérimentale permettant de comparer les modèles d'amphlett, Squadrito et Boulon en termes de précision. Le modèle le plus précis sera retenu pour la stratégie globale de démarrage à froid.

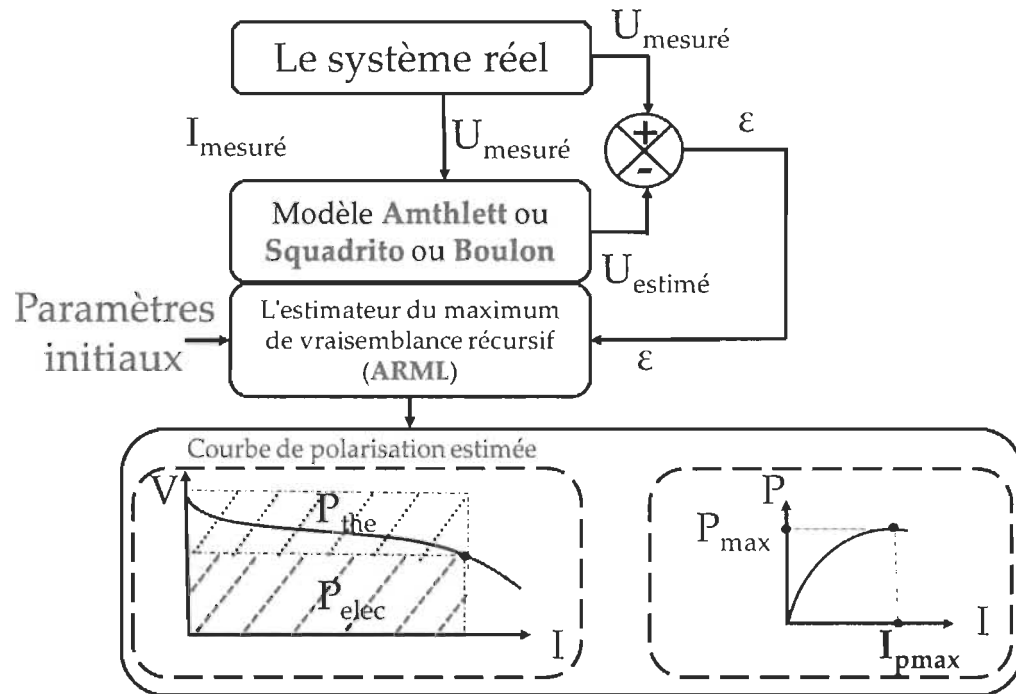


Figure 4.14 Processus d'identification

Pour choisir le modèle le plus adéquat au processus d'identification, les courbes de polarisation et de puissance estimées par les trois modèles seront comparées aux courbes mesurées face à différentes conditions de fonctionnement :

- Différentes températures : $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $1\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Différents niveaux de dégradation : Trois PEMFCs identiques, mais avec différents niveaux de dégradation

Validation expérimentale de la stratégie adaptative :

Une fois le choix du modèle est effectué et le bon fonctionnement de processus d'identification est validé, on s'intéresse à la validation expérimentale de la stratégie adaptative globale. Pour ce faire, plusieurs expériences sont menées :

- La stratégie adaptative de démarrage à froid consiste en trois étapes : la purge, le conditionnement et le démarrage. Les étapes de purge et de démarrage sont contrôlées

par l'algorithme de contrôle en ligne. Cependant, le temps de conditionnement de la PEMFC à basse température est un facteur aléatoire dans une application automobile. Par conséquent, la stratégie adaptative est validée face à différents temps de conditionnement (8h et 24h).

- La stratégie adaptative est aussi validée face à différentes températures de démarrage allant de -5°C jusqu'à -20°C et sur trois PEMFCs identiques, mais avec différents niveaux de dégradation.

Pour chaque démarrage, si le courant et la tension de la PEMFC chutent profondément et la température de la pile n'atteint pas zéro, on juge que le démarrage a échoué et l'expérience est arrêtée. Chaque expérience sera répétée deux fois pour s'assurer de l'exactitude des résultats. La pile sera humidifiée par la réaction catalytique et l'humidité de l'air ce qui diminue la résistance de la membrane et améliore les performances de la pile au cours du démarrage.

4.2.3 Validation expérimentale du processus d'identification

Commençons par présenter les courbes de polarisation et de puissance des trois PEMFCs utilisées dans le banc d'essai (Figure 4.15, Figure 4.16). Il est important de rappeler que les trois PEMFCs utilisées sont semblables. La seule différence est leur durée de vie qui est normalement mesurée par le nombre d'heures de fonctionnement. L'information sur le nombre d'heures de fonctionnement des différents PEMFCs n'était pas disponible. Par conséquent, on a tracé la courbe de puissance des trois PEMFCs à température ambiante et on les a différenciés par leur puissance maximale. Dans la suite, les trois PEMFCs seront référencées par leurs puissances maximales à température ambiante : 300 W, 400 W et 500 W. La PEMFC

de 500 W est neuve. Les deux autres PEMFCs sont dégradées avec de différents niveaux de dégradation.

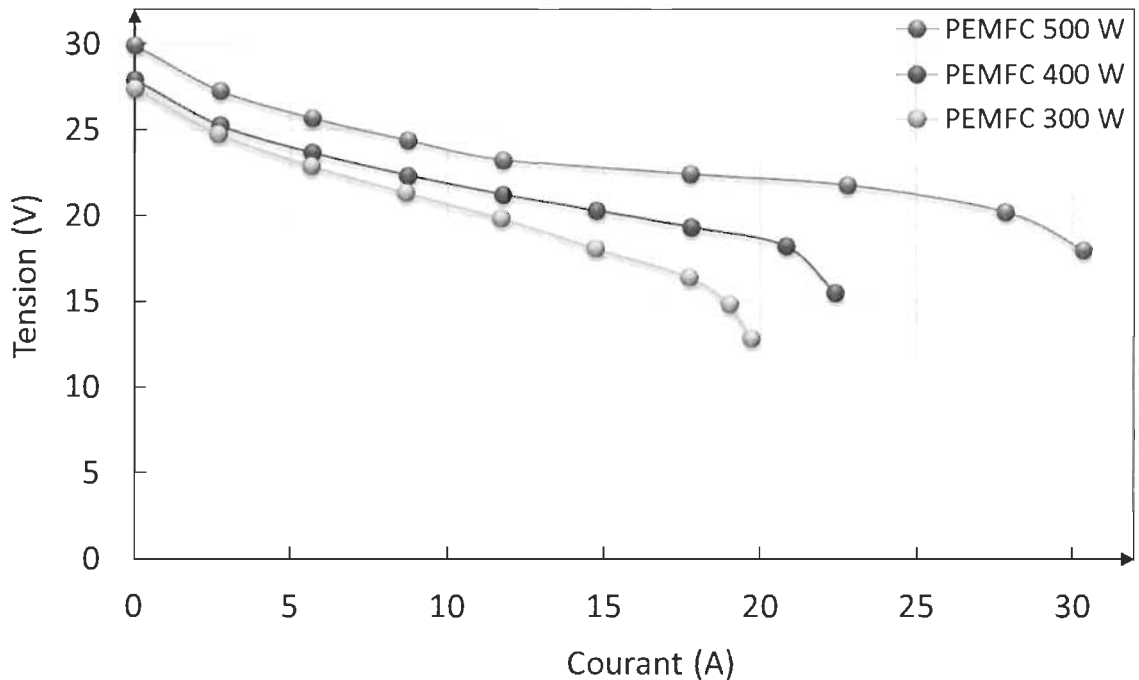


Figure 4.15 Courbes de polarisation des trois PEMFCs à 25 °C

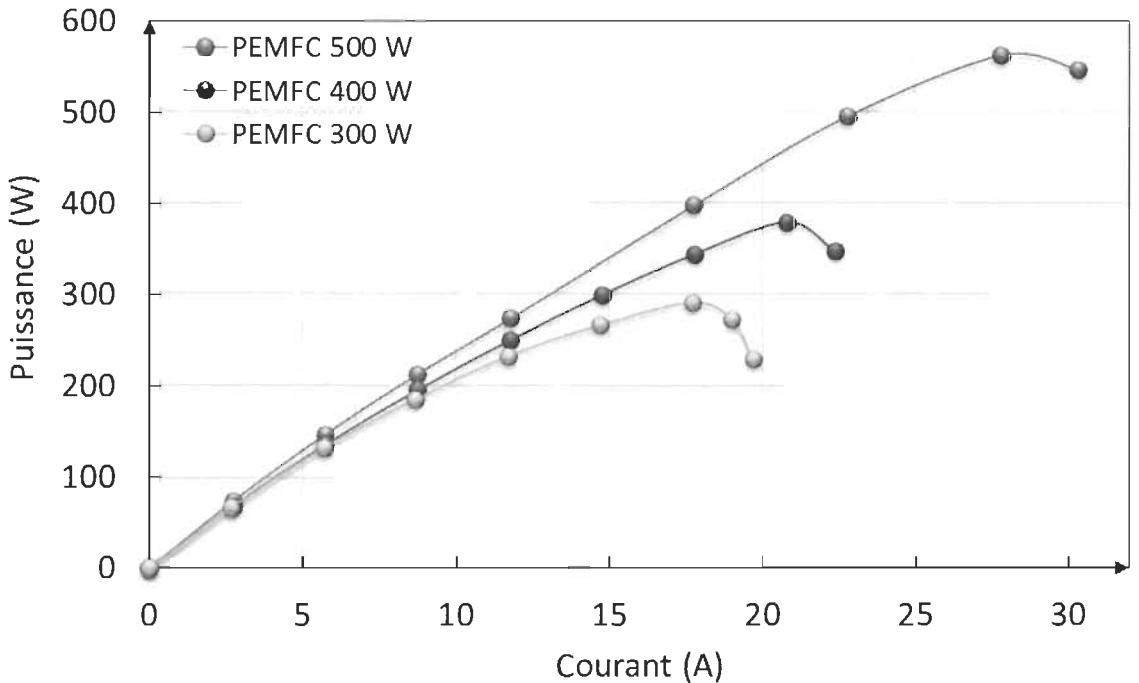


Figure 4.16 Courbes de puissance des trois PEMFC à 25 °C

En premier lieu, il faut s'assurer que suite à une variation de courant imposé par la charge programmable, l'algorithme RML permet d'estimer les paramètres des 3 modèles avec une faible erreur. La Figure 4.17 représente le profil de courant utilisé pour effectuer le test. Ce profil de courant varie entre le courant de fonctionnement minimal et maximal des trois PEMFCs.

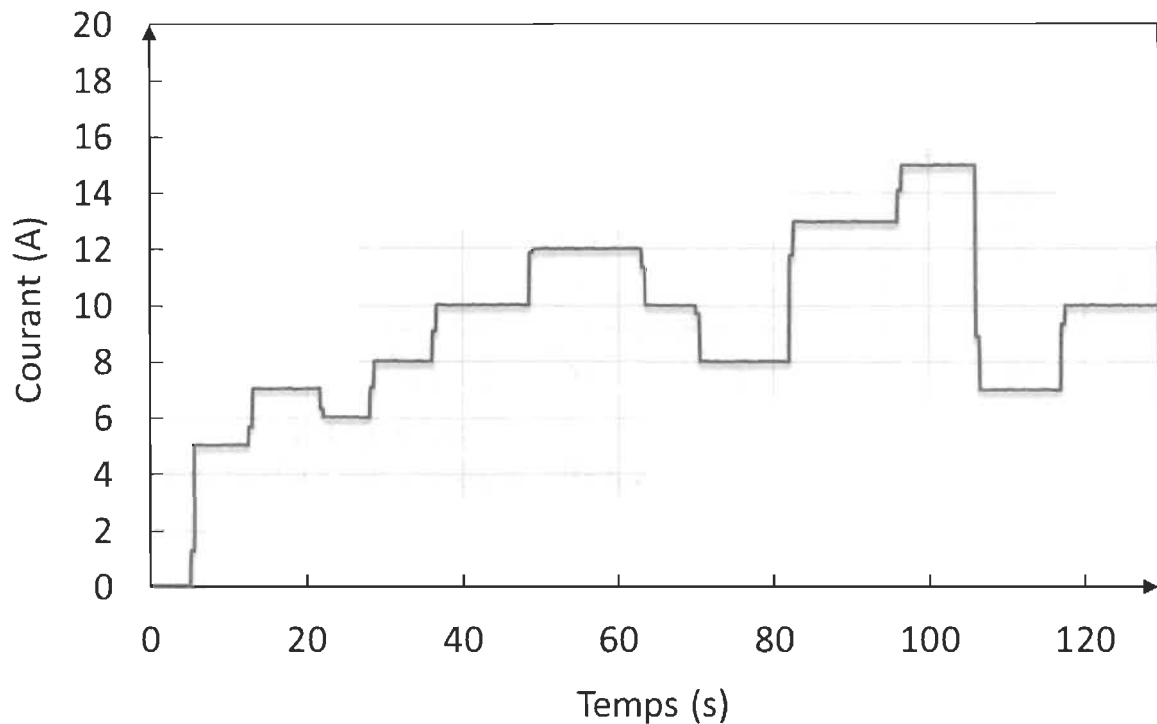


Figure 4.17 Profil de courant appliqué au trois PEMFCs

Le profil actuel est appliqué aux trois PEMFCs et la tension mesurée des trois PEMFCs est enregistrée (Figure 4.18).

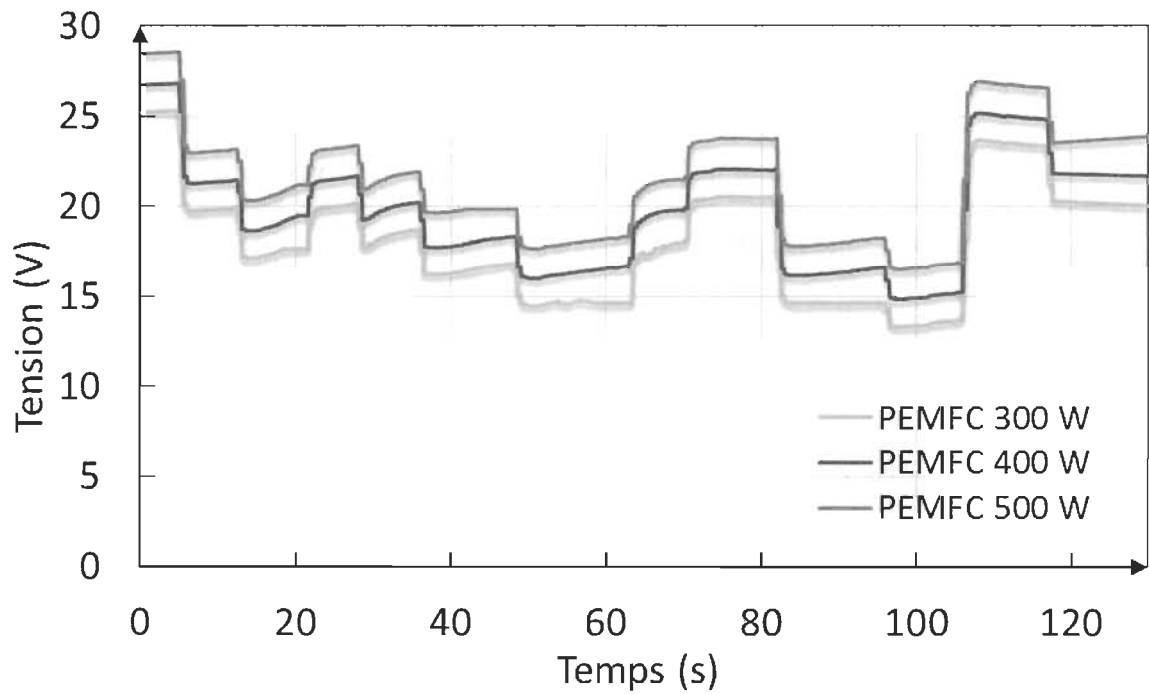


Figure 4.18 Évolution de la tension des trois PEMFCs face au profil de courant imposé

De même, l'évolution de la température correspondante au profil actuel est présentée par la Figure 4.19.

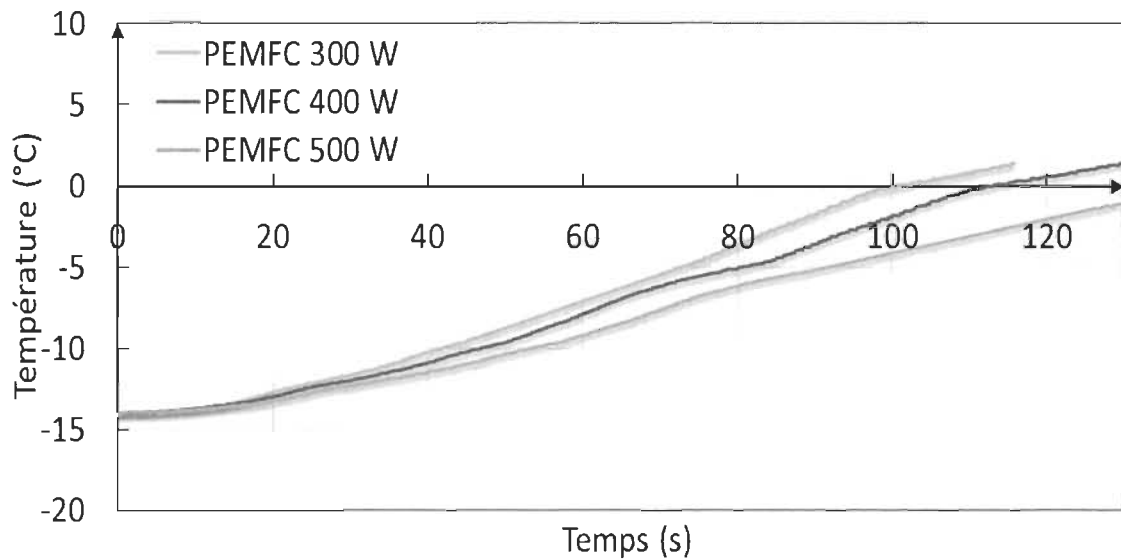


Figure 4.19 Évolution de la température des trois PEMFCs face au profil de courant imposé

Les données de courant, de tension et de température ainsi que la pression d'hydrogène sont simultanément envoyées au modèle PEMFC et la tension de sortie du modèle est calculée après estimation des paramètres du modèle par l'algorithme d'identification RML. Il convient de rappeler que l'algorithme récursif identifie les paramètres des modèles chaque 100 millisecondes. La tension de sortie estimée par les trois modèles est comparée à la tension réelle de la PEMFC. On vous présente ci-dessous l'estimation de la tension de la PEMFC de 400 W par les trois modèles.

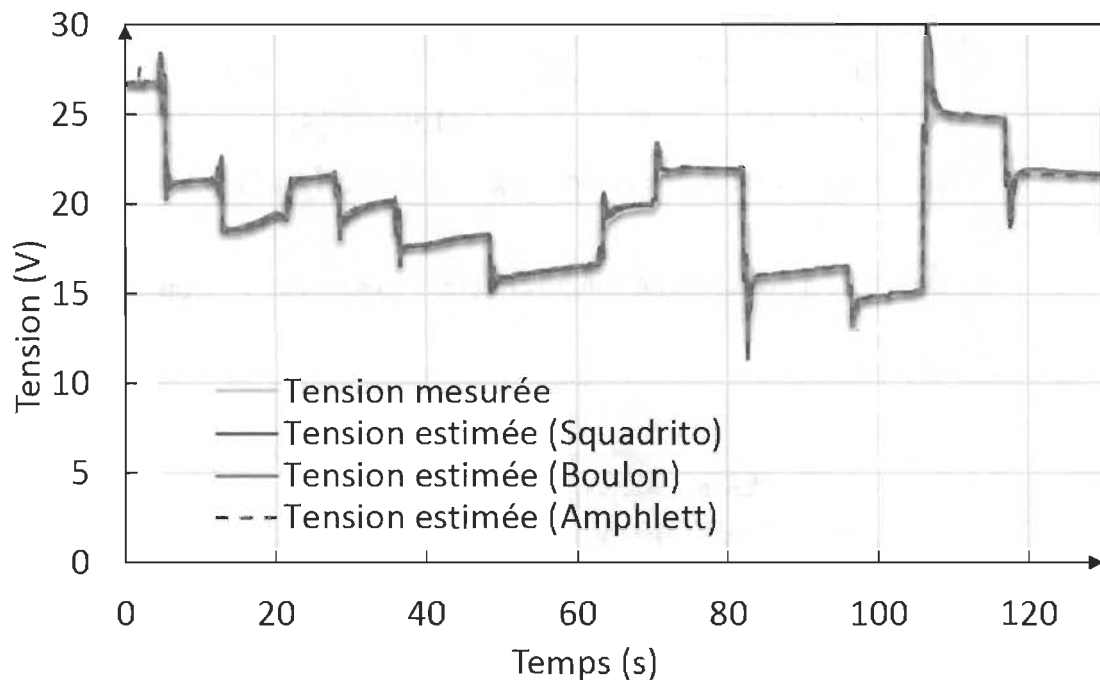


Figure 4.20 Tension de la PEMFC de 400 W, estimée avec les trois modèles

La Figure 4.20 montre que le processus d'identification est capable d'estimer la tension de la PEMFC rapidement et efficacement. Les trois modèles présentent des performances semblables en termes de précision. L'erreur entre la tension mesurée et estimée par les trois modèles est très petite. Elle présente quelques pics qui sont causés par le changement rapide de courant de la PEMFC, mais elle converge rapidement vers zéro telle que présenté par la

Figure 4.21. L'estimation de l'erreur relative de la tension estimée par rapport à la tension mesurée confirme que les trois modèles démontrent une approximation de tension acceptable.

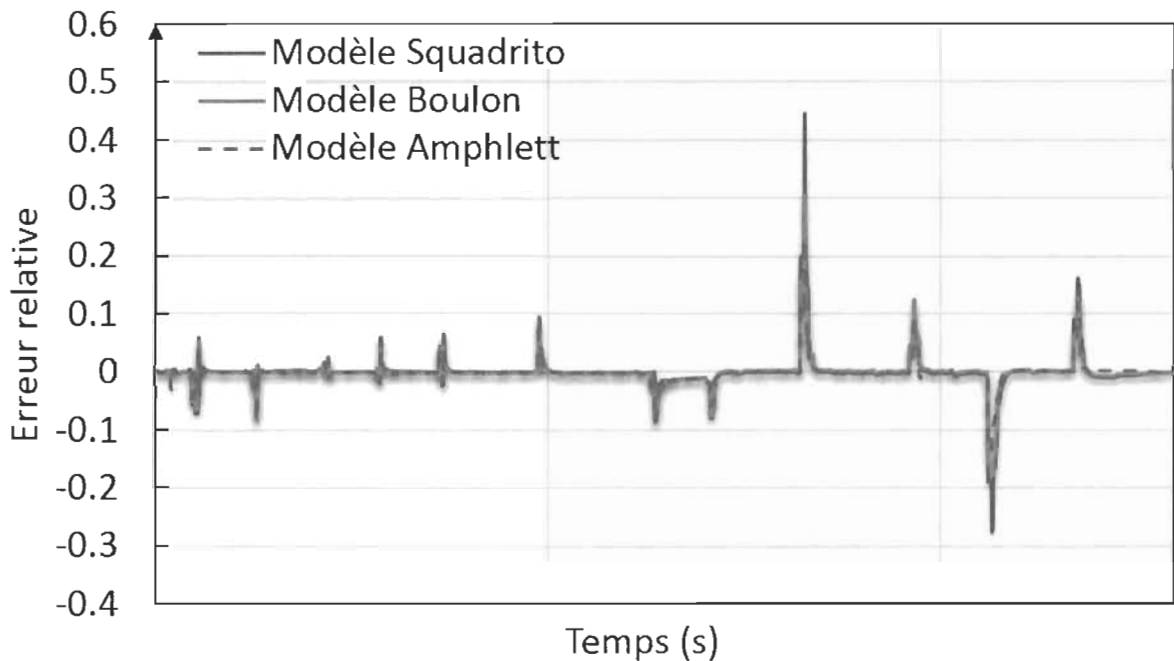


Figure 4.21 Erreur relative de la tension mesurée par rapport à la tension estimée

$$\text{Erreur relative} = (V_{\text{estimée}} - V_{\text{mesurée}}) / V_{\text{mesurée}}$$

On observe que les trois modèles sont capables d'estimer la tension de la PEMFC avec presque la même précision et c'est pourquoi d'autres analyses concernant la comparaison des performances des modèles sont nécessaires. L'algorithme d'identification essaie de minimiser l'erreur d'estimation de la tension pour un seul point, indépendamment de la fluctuation des paramètres ou du comportement du système. Par conséquent, une estimation précise de la tension de la PEMFC ne garantit pas que le modèle bénéficie d'une précision suffisante, car la pertinence physique des résultats doit être étudiée à travers la courbe de polarisation. Ainsi, l'utilisation de la courbe de polarisation comme moyen de comparaison semble être vitale pour le choix du modèle le plus précis.

Dans la suite, les courbes de polarisation et de puissance estimées par les différents modèles seront comparées aux courbes de polarisation et de puissance mesurées. La précision des modèles sera évaluée face au changement des conditions de fonctionnement de la PEMFC. La précision des trois modèles sera évaluée sur les trois PEMFCs afin d'identifier le modèle le plus précis face à la dégradation de la PEMFC. De même, la précision des trois modèles sera évaluée face à différentes températures de fonctionnement afin d'identifier le modèle le plus précis face à la variation rapide de la température de la PEMFC.

Pour ce faire, nous avons appliqué le profil de courant précédemment présenté par la Figure 4.17 au trois PEMFCs. La température et la tension des trois PEMFCs ont évolué dépendamment de leur état de dégradation telle que présentée par la Figure 4.18 et la Figure 4.19. Les trois modèles (Squadrito, Boulon et Amphlett) ont été utilisés dans le processus d'identification pour estimer la tension des trois PEMFCs en ligne. Les paramètres estimés des trois modèles, présentés par les tableaux ci-dessous, ont été collectés à deux températures ($-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour les trois PEMFCs. Ces paramètres ont été utilisés pour tracer les courbes de polarisation et de puissance estimées par les trois modèles.

Tableau 4.9 Les paramètres initiaux et estimés du modèle Squadrito

Modèle		Modèle Squadrito			
Les paramètres initiaux		E = 0.8623	b = -0.015	r = -0.316647	alpha = 5.924
PEMFC 300 W	Les paramètres estimés à -13 °C	E = 0.85632	b = - 0.044511	r = - 0.317668	alpha = 5.92402
	Les paramètres estimés à 1 °C	E = 0.8609	b = - 0.035691	r = - 0.267668	alpha = 7.92401
PEMFC 400 W	Les paramètres estimés à -13 °C	E = 0.83819	b = - 0.036073 3	r = - 0.316647	alpha = 5.30663
	Les paramètres estimés à 1 °C	E = 0.85650	b = - 0.010331 9	r = - 0.274396	alpha = 3.10253
PEMFC 500 W	Les paramètres estimés à -13 °C	E = 0.86053	b = - 0.028141	r = - 0.306809	alpha = 2.92402
	Les paramètres estimés à 1 °C	E = 0.83819	b = - 0.016073	r = - 0.200664	alpha = 1.97874

Tableau 4.10 Les paramètres initiaux et estimés du modèle Boulon

Modèle		Modèle Boulon			
Les paramètres initiaux		K1= 1.4001	K2 = 0.88 10-6	K3 = 1.4	K4 = 1.9389
PEMFC 300 W	Les paramètres estimés à -13 °C	K1 =1.4921	K2 = 0.88 10-6	K3 =1.6910	K4 = 2.0931
	Les paramètres estimés à 1 °C	K1 =1.4015	K2 = 0.88 10-6	K3 =1.6891	K4 = 1.9921
PEMFC 400 W	Les paramètres estimés à -13 °C	K1 =1.4921	K2 = 0.88 10-6	K3 =1.4831	K4 = 2.121
	Les paramètres estimés à 1 °C	K1 =1.3956	K2 = 0.88 10-6	K3 =1.463	K4 = 1.931
PEMFC 500 W	Les paramètres estimés à -13 °C	K1 =1.4231	K2 = 0.88 10-6	K3 =1.391	K4 = 2.1931
	Les paramètres estimés à 1 °C	K1 =1.3841	K2 = 0.88 10-6	K3 =1.301	K4 = 1.9021

Tableau 4.11 Les paramètres initiaux et estimés du modèle Amphlett

Modèle		Modèle Amphlett							
Les paramètres initiaux		Y1 = -	Y2 =	Y3 =	Y4 =	E1 =	E2 =	E3 =	alpha =
		2.12012	0.005	-3.6E-5	-0.00029	-0.06823	0.00022	0.00011	3.2495
PEMFC 300 W	Les paramètres estimés à -13 °C	Y1 =- 2.12012	Y2 = 0.005003	Y3 =- 8.086E-5	Y4 = - 0.000280 558	E1 =- 0.06823	E2 = 0.00022	E3 = 0.00011	alpha = 3.2936
	Les paramètres estimés à 1 °C	Y1 =- 2.12012	Y2 = 0.005002	Y3 =- 7.295E-5	Y4 = - 0.000282 801	E1 =- 0.06703	E2 = 0.00022	E3 = 0.00011	alpha = 3.2736
PEMFC 400 W	Les paramètres estimés à -13 °C	Y1 =- 2.12012	Y2 = 0.005	Y3 =- 0.0001244 71	Y4 = - 0.000272 561	E1 =- 0.06683	E2 = 0.00022	E3 = 0.00011	alpha = 3.2636
	Les paramètres estimés à 1 °C	Y1 =- 2.12012	Y2 = 0.005005	Y3 =- 0.0001077 55	Y4 = - 0.000276 003	E1 =- 0.06525	E2 = 0.00022	E3 = 0.00011	alpha = 3.2536
PEMFC 500 W	Les paramètres estimés à -13 °C	Y1 =- 2.12012	Y2 = 0.005	Y3 =- 0.0001473 84	Y4 = - 0.000266 535	E1 =- 0.06459	E2 = 0.00022	E3 = 0.00011	alpha = 3.2436
	Les paramètres estimés à 1 °C	Y1 =- 2.12012	Y2 = 0.005	Y3 =- 0.00015	Y4 = - 0.000263	E1 =- 0.06323	E2 = 0.00022	E3 = 0.00011	alpha = 3.2236

Pour chaque PEMFC (300 W, 400 W et 500 W), sa courbe de polarisation a été mesurée à -13 °C et 1 °C afin de l'utiliser comme références de comparaison. La Figure 4.22 présente les courbes de polarisation estimées et mesurées de la PEMFC 500 W à 1 °C.

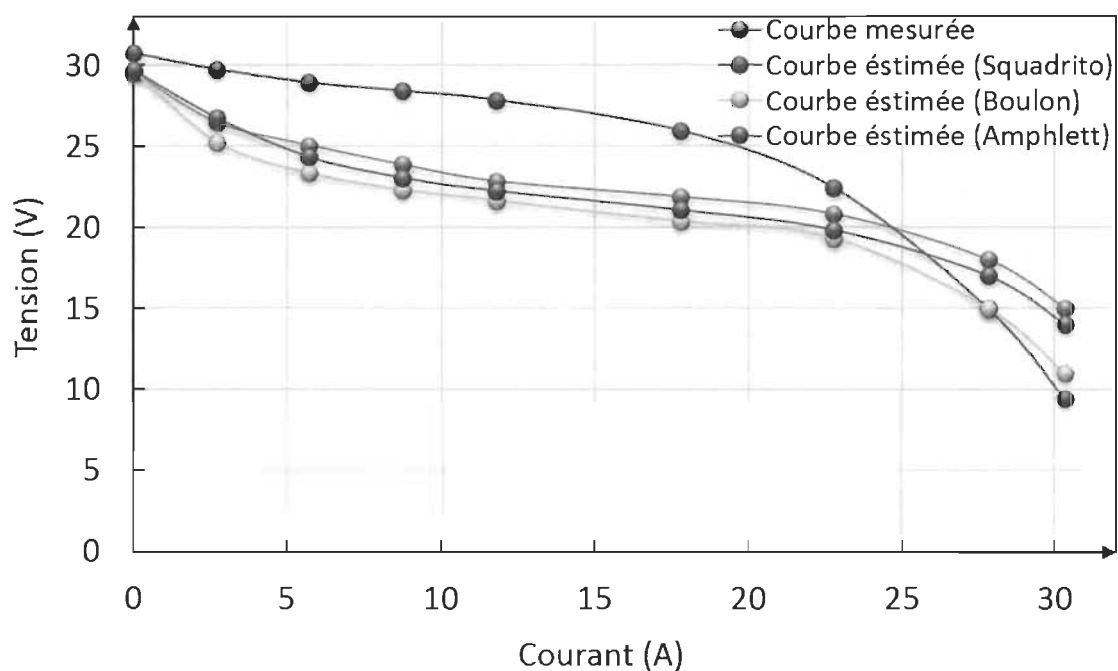


Figure 4.22 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 500 W à 1 °C

La Figure 4.23 présente les courbes de puissance estimées et mesurée de la PEMFC 500 W à 1 °C. La puissance de la PEMFC est calculée comme suit :

$$\text{Puissance (W)} = \text{Courant (A)} * \text{Tension (V)} \quad (4.45)$$

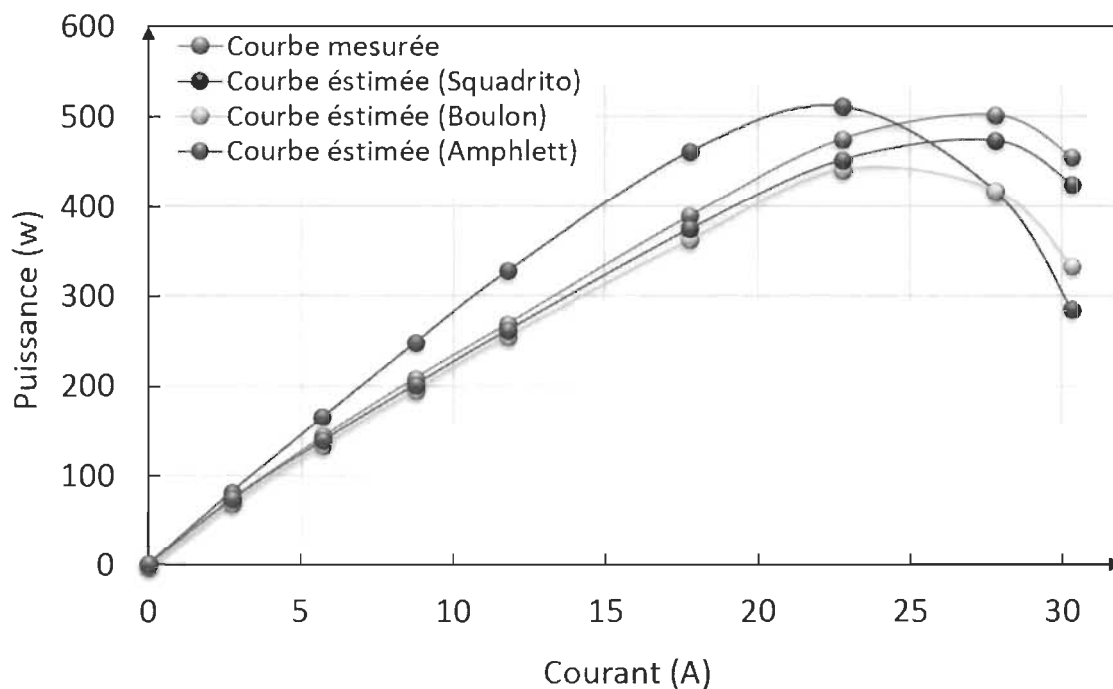


Figure 4.23 Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 500 W à 1 °C

La Figure 4.24 et la Figure 4.25 montrent que les trois modèles estiment les courbes caractéristiques de la PEMFC avec différents niveaux de précision. Le modèle Amphlett est le plus précis pour l'estimation des courbes caractéristiques de la PEMFC 500 W à 1 °C. En gardant la même température et le même courant de fonctionnement, les courbes caractéristiques sont estimées par les trois modèles pour la PEMFC dégradée de 400 W (Figure 4.24 et Figure 4.25).

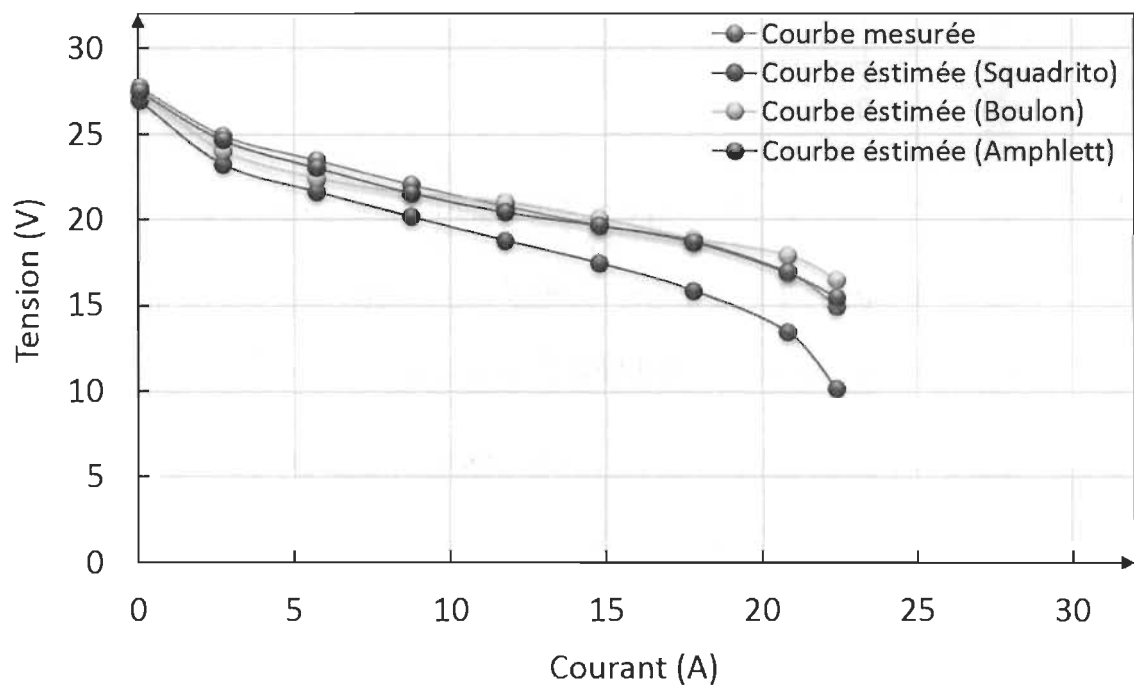


Figure 4.24 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à 1 °C

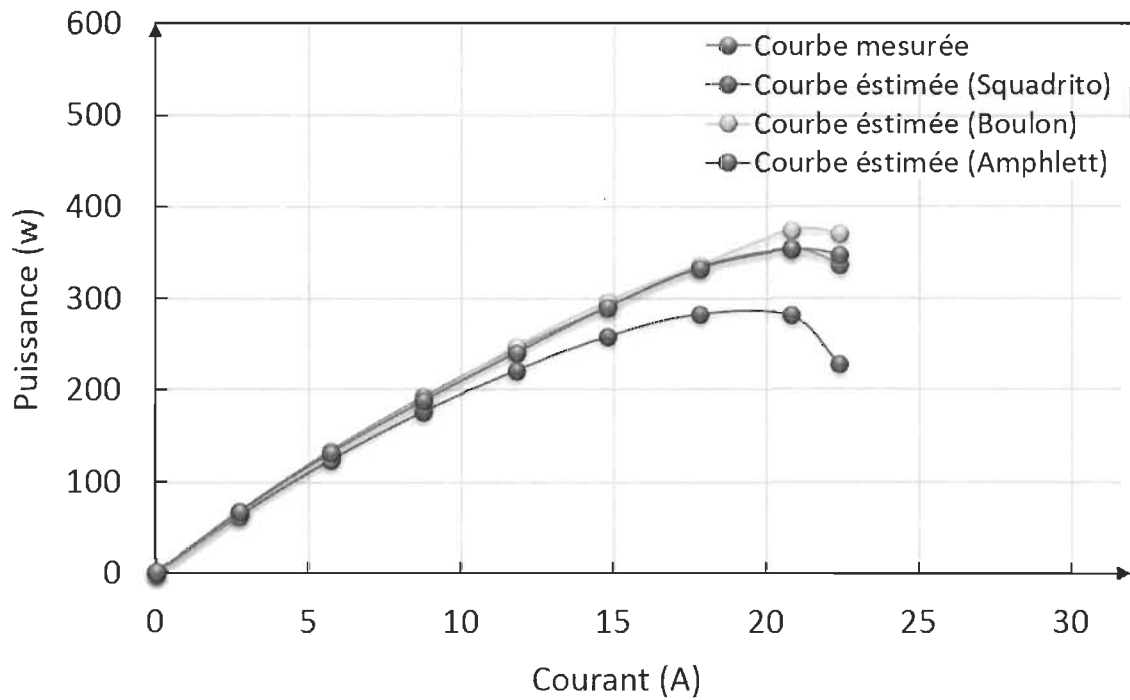


Figure 4.25 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC **400 W** à **1 °C**

Les trois modèles s'adaptent à la dégradation de la PEMFC de sorte que les courbes estimées ont suivi les courbes mesurées qui sont détériorées face à la dégradation de la pile. Par contre, le modèle Squadrito était beaucoup moins précis que les modèles Boulon et Amphlett face à la dégradation de la PEMFC. Afin de valider le choix du modèle le plus précis face à la dégradation de la PEMFC, les courbes caractéristiques sont estimées par les trois modèles pour la PEMFC la plus dégradée de 300 W (Figure 4.26 et Figure 4.27).

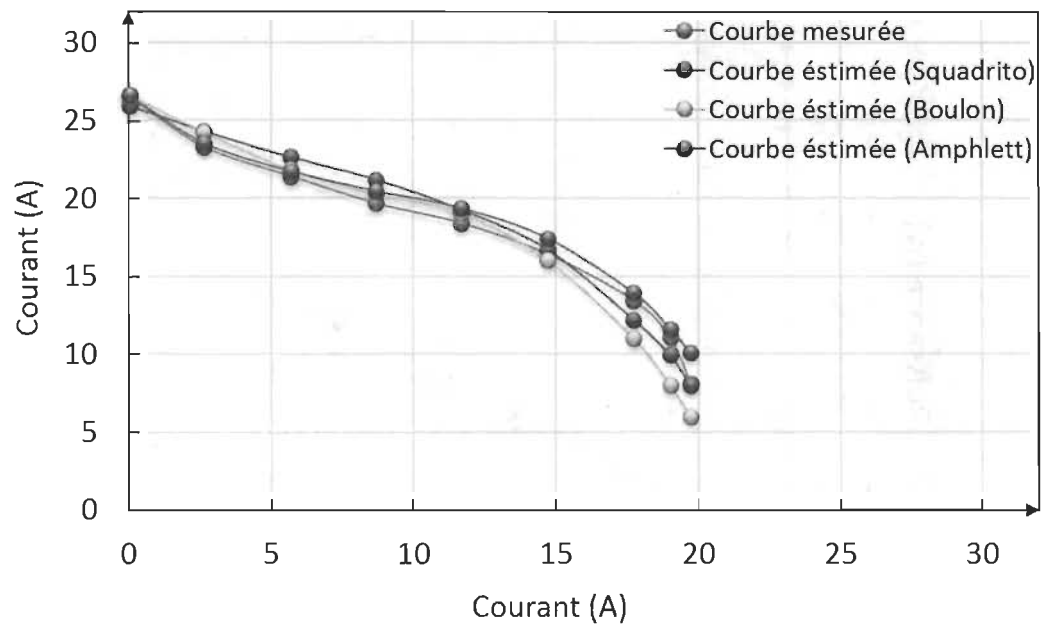


Figure 4.26 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à 1 °C

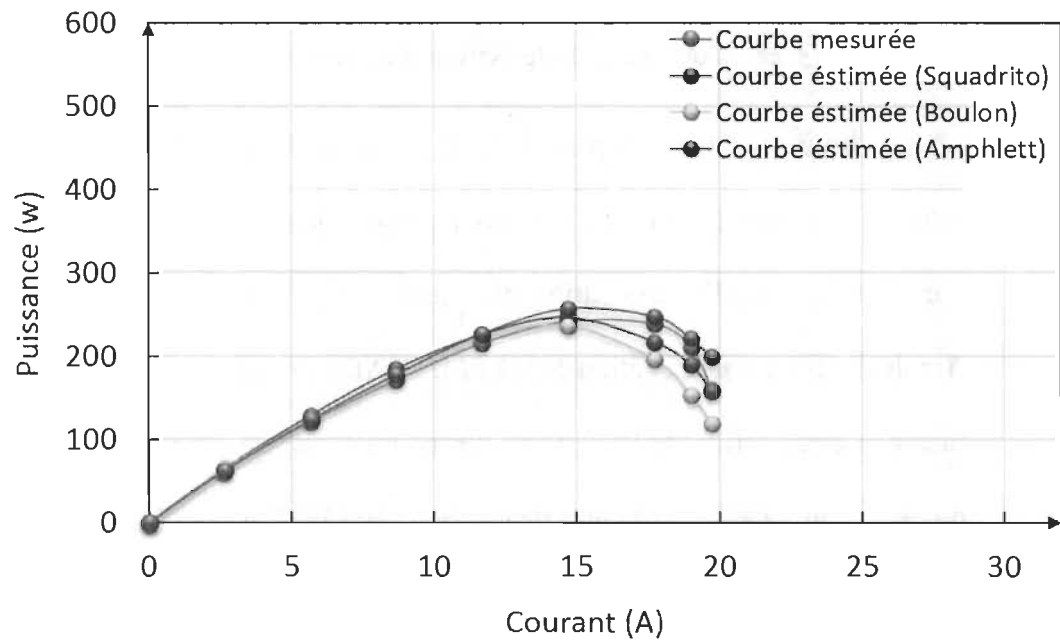


Figure 4.27 Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à 1 °C

La Figure 4.26 et la Figure 4.27 confirment que le modèle Amphlett est plus précis que les deux autres modèles face à la dégradation de la PEMFC. Le modèle Amphlett suit la dégradation de la PEMFC et permet d'estimer des courbes caractéristiques très proches de la réalité ce qui est très important pour la stratégie adaptative.

Dans la suite, les paramètres estimés des trois modèles sont collectés à -13°C pour les trois PEMFCs. La Figure 4.28 et la Figure 4.29 présentent les courbes estimées et mesurées de la PEMFC 500 W à -13°C .

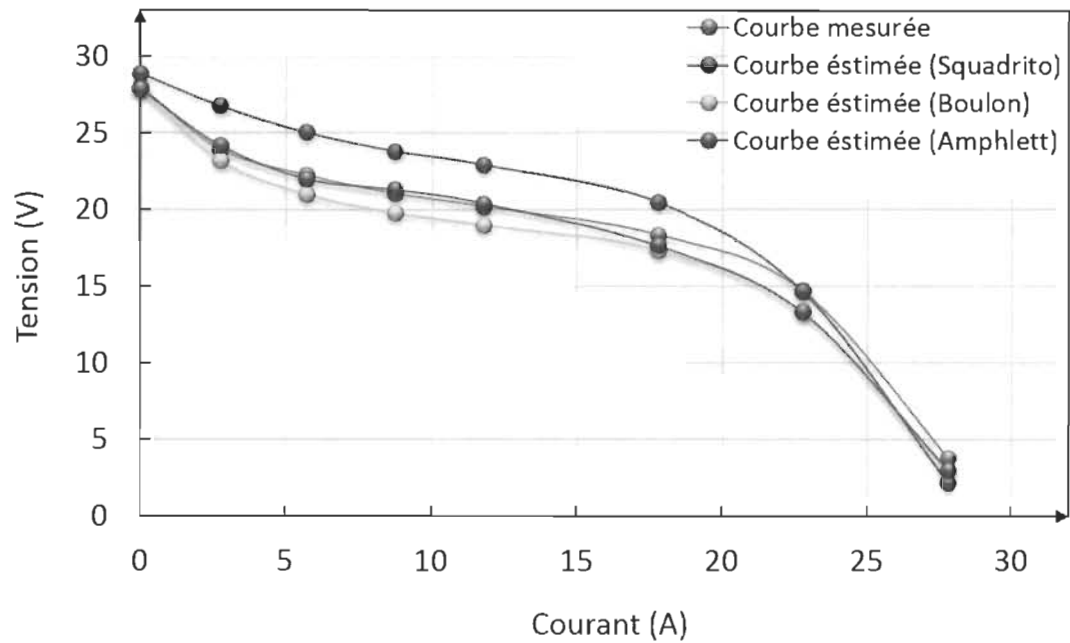


Figure 4.28 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC **500 W** à -13°C

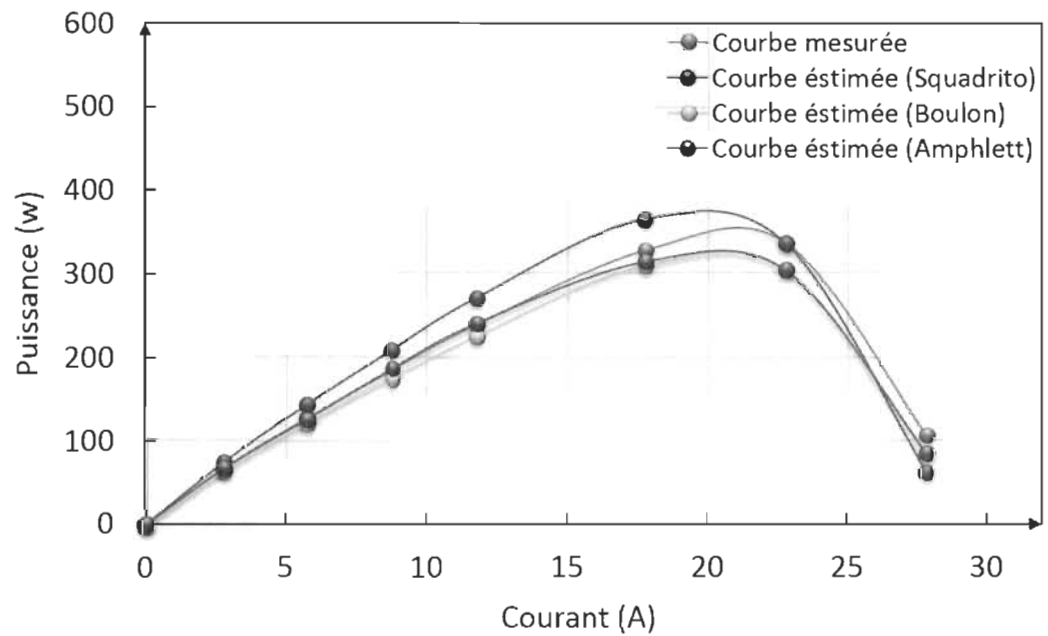


Figure 4.29 Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC **500 W** à -13°C

Les modèles Boulon et Amphlett incluent la température parmi ces entrées (paramètres mesurés) ce qui diminue la variation des paramètres estimés et contribue à la précision du modèle. Le modèle Squadrito n'inclut pas la température parmi ces entrées, mais ces paramètres estimés compensent la variation de la température, ce qui augmente la variation de ces paramètres (Tableau 4.9). Par conséquent, il est préférable de considérer un modèle qui inclue la température parmi ces entrées tels que les modèles Amphlett et Boulon. La Figure 4.28 et la Figure 4.29 montrent que les trois modèles estiment les courbes caractéristiques de la PEMFC avec différent niveau de précision. Le modèle Squadrito était beaucoup moins précis que les modèles Boulon et Amphlett à basse température. Afin de valider ces conclusions, les courbes caractéristiques sont estimées par les trois modèles pour la PEMFC dégradée de 400 W à -13 °C (Figure 4.30 et Figure 4.31).

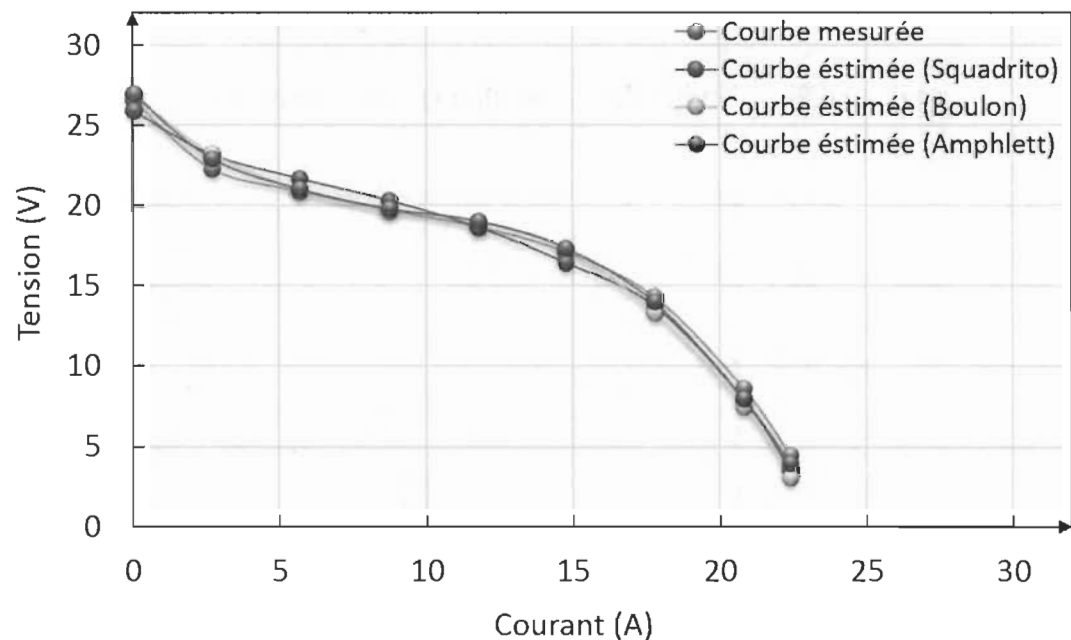


Figure 4.30 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à -13 °C

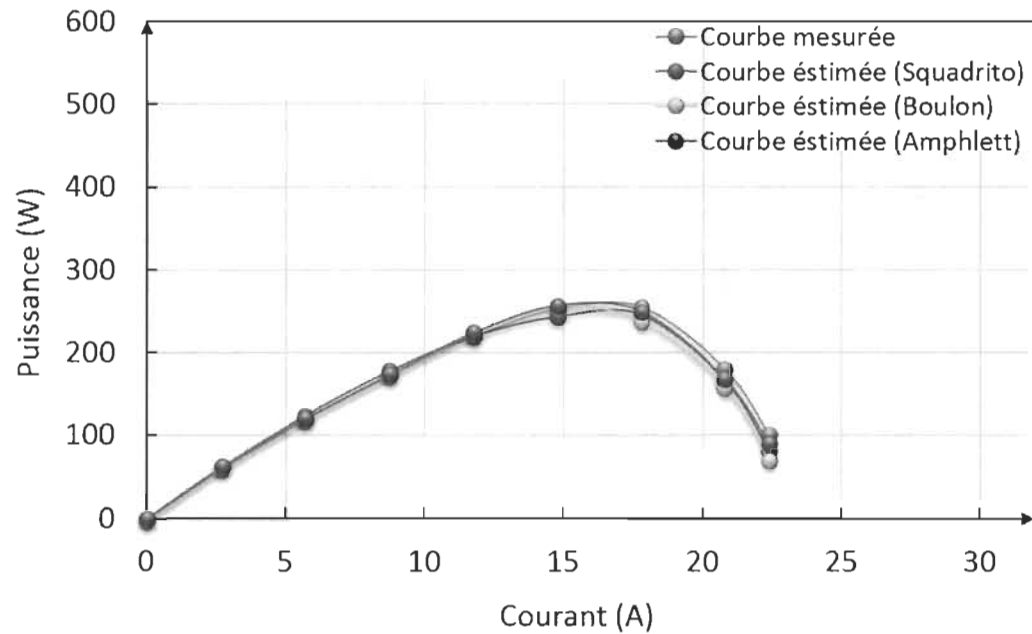


Figure 4.31 Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 400 W à -13 °C

Les trois modèles s'adaptent à la variation de la température de sorte que les courbes estimées ont suivi les courbes mesurées qui sont détériorées face aux basses températures. La Figure 4.30 et la Figure 4.31 montrent que les trois modèles ont montré un même niveau de précision pour la PEMFC 400 W. Par conséquent, les courbes caractéristiques sont estimées par les trois modèles pour la PEMFC la plus dégradée de 300 W à -13 °C (Figure 4.32 et Figure 4.33).

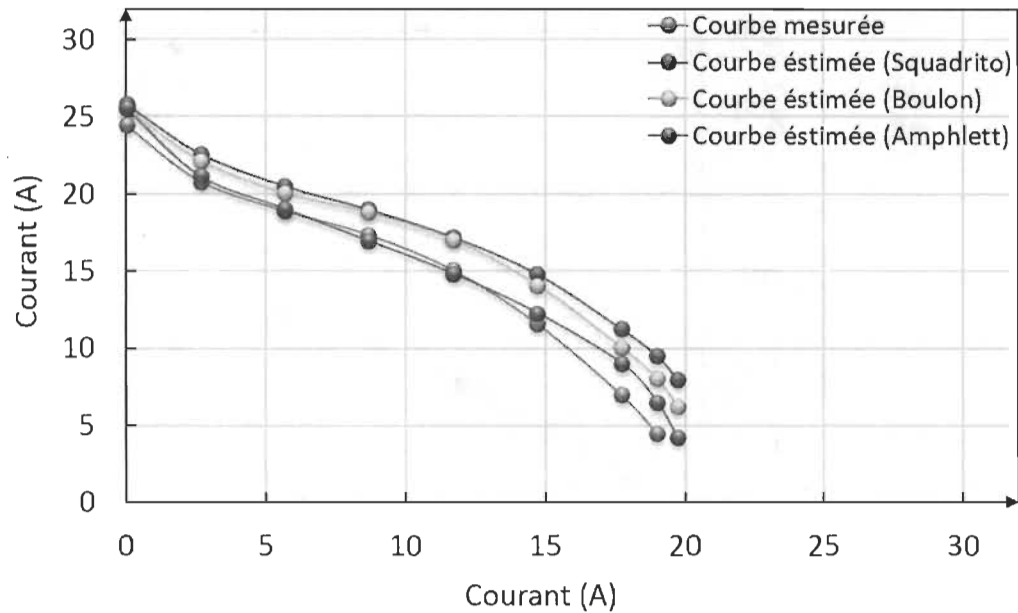


Figure 4.32 Courbes de polarisation mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à -13 °C

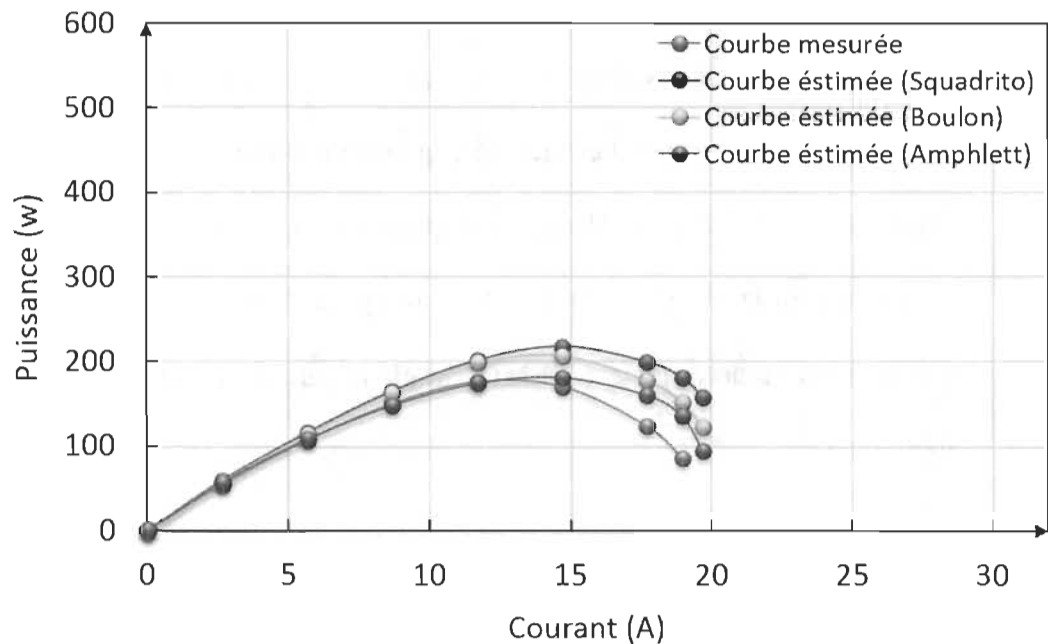


Figure 4.33 Courbes de puissance mesurées et estimées de la PEMFC 300 W à -13 °C

La Figure 4.32 et la Figure 4.33 confirment que le modèle Amphlett est plus précis que les deux autres modèles à basse température. Le modèle Amphlett suit la variation de la température de la PEMFC et permet d'estimer des courbes caractéristiques très proches de la réalité ce qui est très important pour la stratégie adaptative. Afin de mieux valider l'avantage

du modèle Amphlett par rapport aux deux autres modèles, on présente par le tableau ci-dessous la moyenne de l'erreur (en %) entre les courbes de polarisation mesurées et estimées précédemment présentées.

Tableau 4.12 L'erreur (en %) entre les courbes mesurées et estimées

PEMFC	300 W		400 W		500 W	
Température	-13 °C	1 °C	-13 °C	1 °C	-13 °C	1 °C
Modèle Squadrito	8.2288 %	7.3704 %	-13.2290 %	17.7343 %	-24.3184 %	-1.2960 %
Modèle Boulon	5.0659 %	7.6718 %	0.9556 %	-2.1638 %	-18.5733 %	3.2876 %
Modèle Amphlett	1.6405 %	2.7412 %	-0.2618 %	-0.2615 %	-8.2455 %	-4.0652 %

Le modèle Amphlett présente l'erreur la plus petite entre les courbes estimées et mesurées pour les trois PEMFCs et pour les différentes températures. Le modèle Amphlett est le plus précis à basse température et face à la dégradation de la PEMFC. La différence dans le niveau de précision des différents modèles peut être attribuée à la différence dans la prise en compte des conditions de fonctionnement de la PEMFC par les trois modèles. Par exemple, les modèles Boulon et Amphlett sont plus précis au niveau de la potentielle thermodynamique de la réaction chimique à circuit ouvert (E_{Nernst}) parce qu'ils se basent sur une formule générale qui prend en considération la température de la PEMFC et la pression d'hydrogène et d'oxygène. Par contre, le modèle Squadrito estime E_{Nernst} à partir des mesures de courant et de tension de la PEMFC ce qui diminue sa précision par rapport aux modèles Boulon et Amphlett.

Concernant la région des pertes d'activation (zone 1), le modèle Amphlett est plus précis que les deux autres modèles. La formule proposée par le modèle Amphlett pour les pertes d'activation exige l'estimation de quatre paramètres qui sont des coefficients empiriques basés

sur la mécanique des fluides, la thermodynamique, l'électrochimie et ils dépendent aussi des matériaux et de type de la PEMFC. Par contre, les modèles Boulon et Squadrito exigent l'estimation d'un seul paramètre qui est un coefficient empirique dépendant de la température de la PEMFC, de la dégradation de la PEMFC et de l'humidité de la membrane. En effet, la considération de plus de paramètres pour le modèle Amphlett apporte plus de précision au prix d'une augmentation du temps de calcul. Cependant, les paramètres identifiables sont de structure linéaire ce qui n'influe pas le temps de calcul.

Pour la partie linéaire de la courbe de polarisation (zone 2) où la chute de tension est principalement due aux résistances internes électroniques et ioniques, le modèle Amphlett est encore le plus précis. La formule utilisée pour calculer les pertes ohmiques du modèle Amphlett est plus générale que celle du modèle Boulon de sorte qu'elle peut être utilisée pour différents types de piles à combustible. En plus, elle n'a pas besoin de données spécifiques comme l'épaisseur de la membrane, la surface active de la membrane et la teneur en eau de la membrane, qui ne sont disponibles que pour un nombre limité de piles à combustible.

Concernant la dernière région (zone 3), caractérisée par une chute de tension rapide, les trois modèles considèrent presque la même formule pour modéliser les pertes de concentrations. Par contre, le modèle Amphlett est encore le plus précis pour cette zone parce que la précision du modèle en zones 1 et 2 influe évidemment la précision d'estimation de la zone 3. On a pu confirmer que le modèle Amphlett est le plus précis pour l'estimation des différentes zones de la courbe de polarisation de la PEMFC. Le Tableau ci-dessous résume la comparaison des trois modèles.

Tableau 4.13 Propriétés des trois modèles

	Modèle Amphlett	Modèle Boulon	Modèle Squadrito
Nombre de paramètres à estimer	7	4	4
Les variables	-Courant -Tension -Température -Pression d' H_2	-Courant -Tension -Température -Pression d' H_2	-Courant -Tension
Simplicité	<u>Complexe</u> : il prend en compte tous les paramètres physiques du système	<u>Complexe</u> : il a besoin de données très spécifiques à la pile comme l'épaisseur de la membrane et la teneur en eau initiale de la membrane ...	<u>Simple</u>
Précision	Très précis	Moyennement précis	Faiblement précis
Effet de la température	Considère la température	Considère la température	Néglige la température, mais théoriquement les paramètres estimés changent en fonction de la température
Effet de la pression d'H_2	Considère la pression d' H_2	Considère la pression d' H_2	Néglige la pression d' H_2 , mais théoriquement les paramètres estimés changent en fonction de la pression.
Effet de la dégradation	Théoriquement les paramètres estimés changent en fonction de la dégradation de la PEMFC.	Théoriquement les paramètres estimés changent en fonction de la dégradation de la PEMFC.	Théoriquement les paramètres estimés changent en fonction de la dégradation de la PEMFC.

En se basant sur ces conclusions, le modèle Amphlett est choisi pour estimer la courbe de polarisation de la PEMFC pendant le démarrage adaptatif de la PEMFC. Cette étude nous a

permis de choisir le meilleur modèle en termes de précision et de valider la fiabilité du processus d'identification face aux différentes conditions de fonctionnement (température, dégradation). Le processus d'identification est implémenté dans la stratégie globale de démarrage adaptatif tel que présenté par l'organigramme de la Figure 4.10. La validation expérimentale de la stratégie de démarrage adaptatif est présentée dans la suite.

4.2.4 Validation expérimentale de la stratégie adaptative proposée

Dans la suite, on explorera les performances de démarrage à froid de la stratégie de démarrage adaptative sur les trois PEMFCs. Les PEMFCs 500 W, 400 W et 300 W sont purgées à l'arrêt par la procédure de purge précédemment présentée. Après un conditionnement à -20°C pendant 8 h, l'algorithme d'identification et de contrôle est lancé pour démarrer les PEMFCs et ramener leurs températures au-dessus de 0°C . Les Figures 4.34-4.38 présentent l'évolution du courant, de la tension, de la température, de la puissance électrique et thermique des trois PEMFCs durant un démarrage à partir de -20°C .

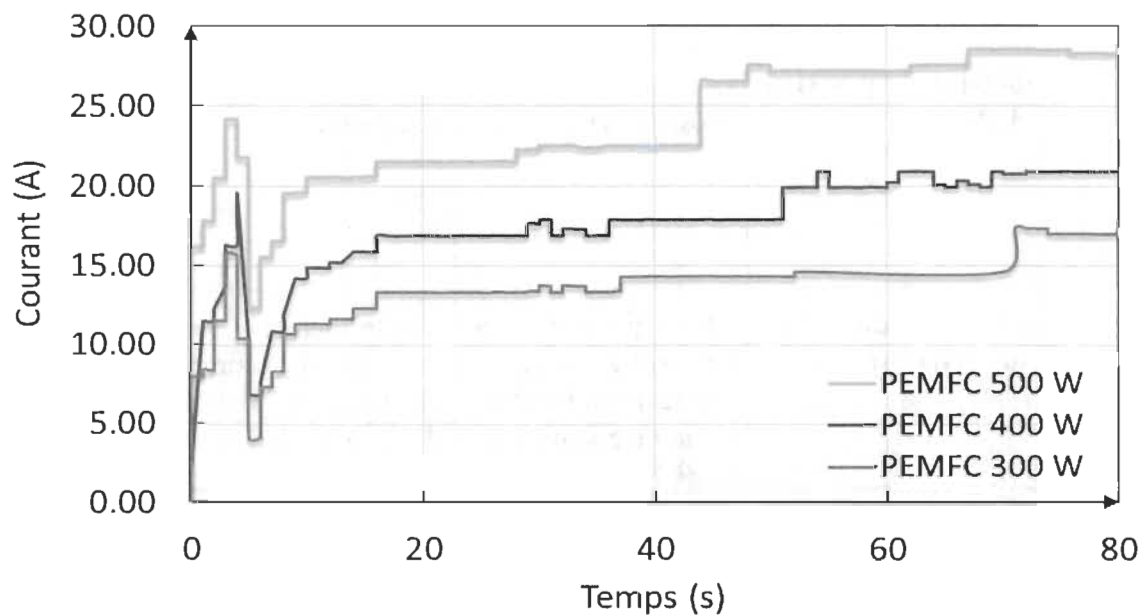


Figure 4.34 Évolution du courant des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20°C

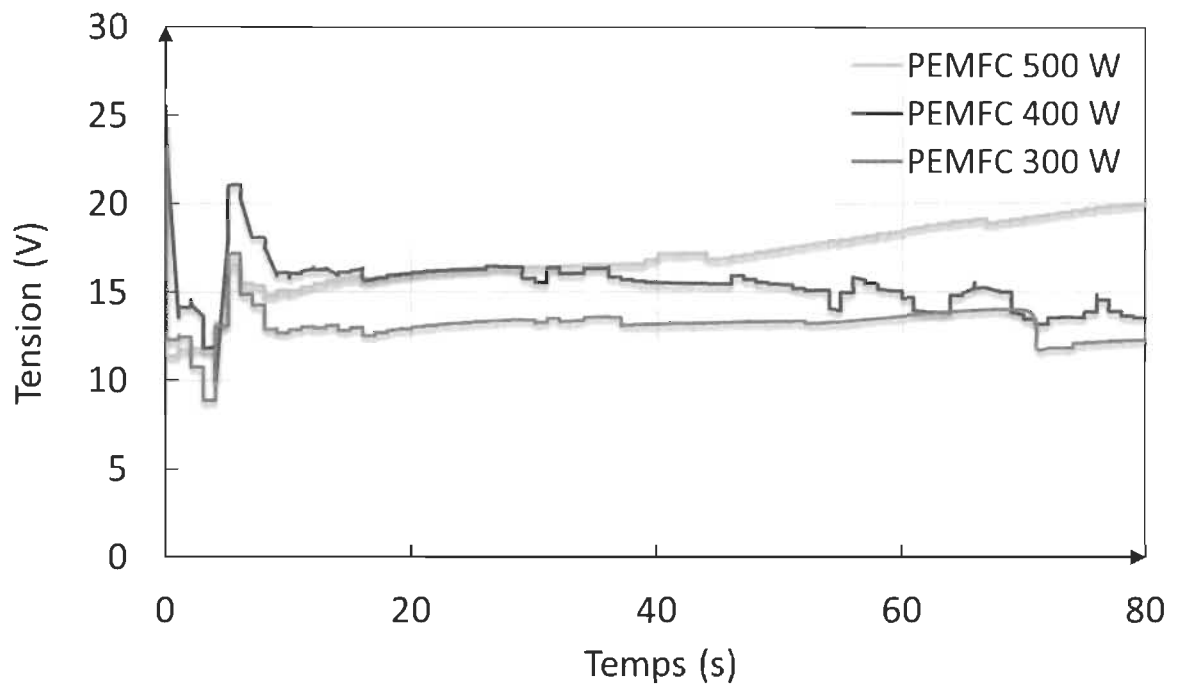


Figure 4.35 Évolution de la tension des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20°C

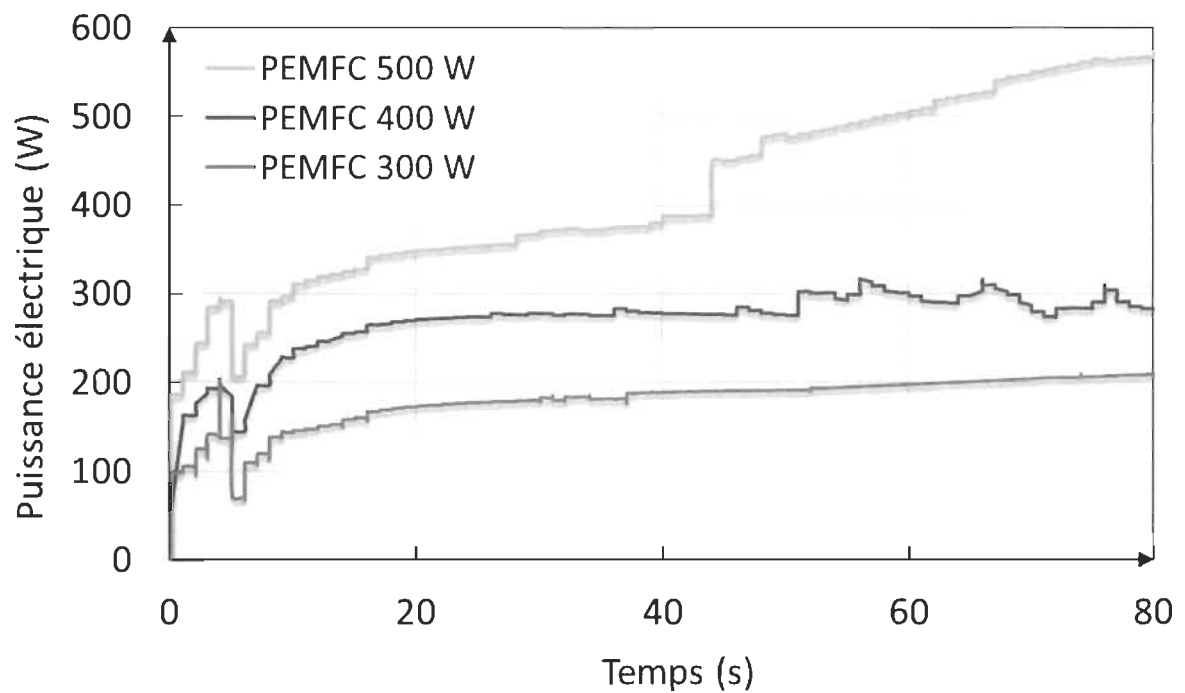


Figure 4.36 Évolution de la puissance électrique des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20°C

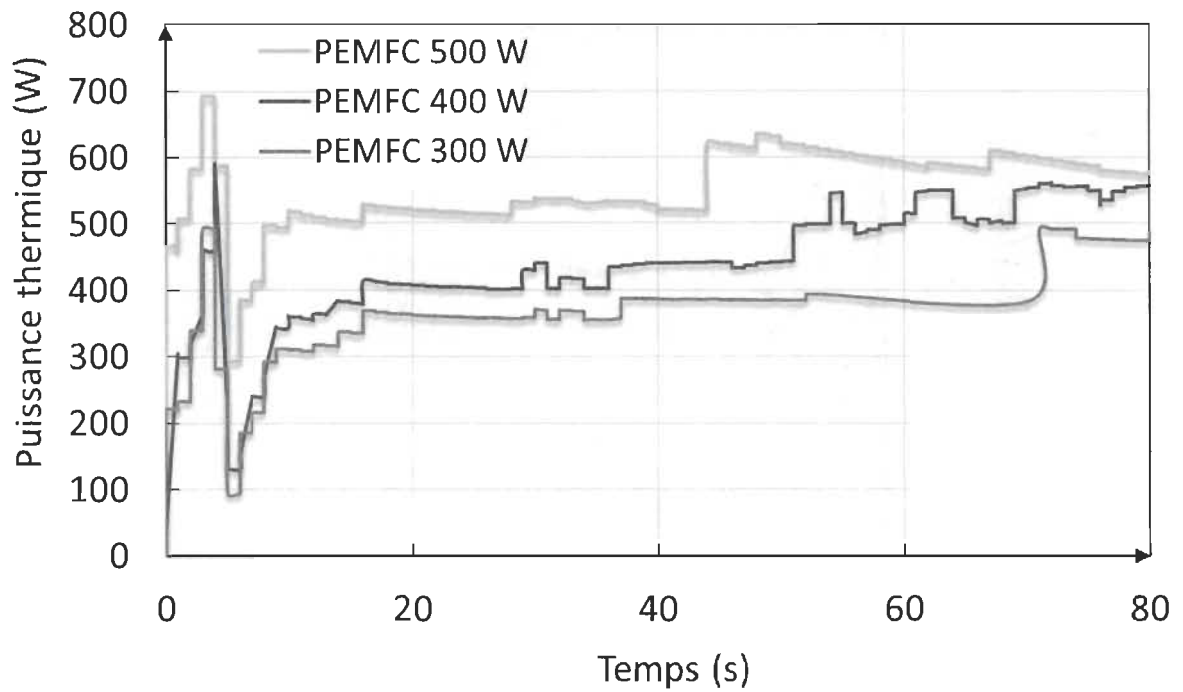


Figure 4.37 Évolution de la puissance thermique des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C

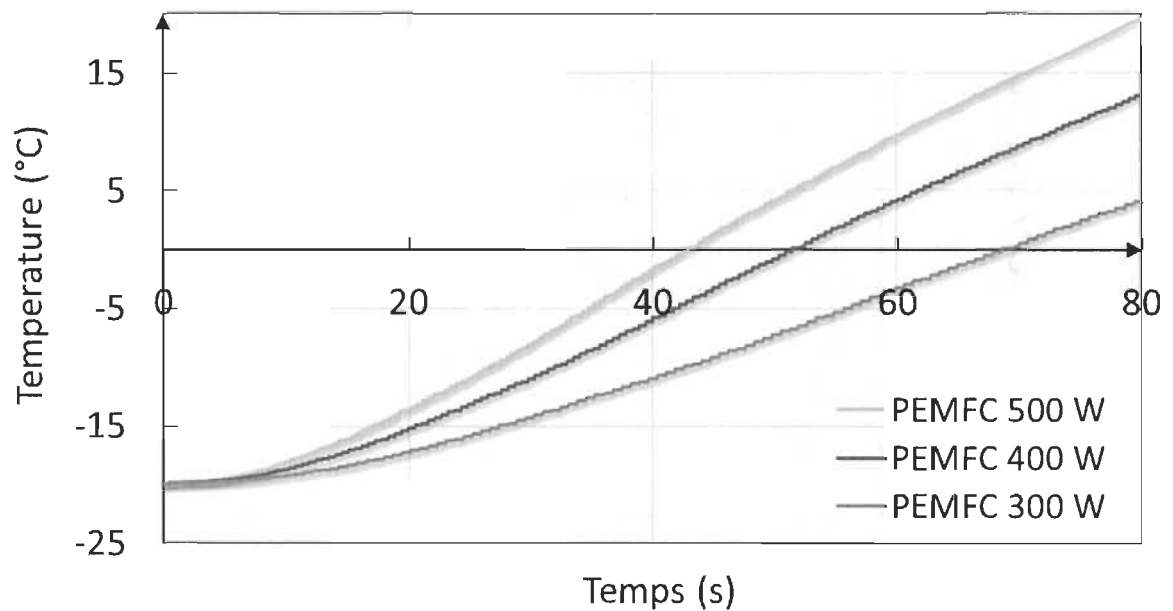


Figure 4.38 Évolution de la température des trois PEMFCs durant un démarrage adaptatif à partir de -20 °C

Le courant optimal des trois PEMFC augmente pendant les premières secondes, suivi d'une chute rapide, puis il reste presque stable. Cela est dû au fait que l'algorithme augmente

le courant pendant les premières secondes, mais la résistance élevée de la membrane et les pertes de concentration accentuées au courant élevé influent les performances de la PEMFC, ce qui se traduit par la chute rapide de la tension (Figure 4.35). En raison de la chute profonde de la tension de la PEMFC, l'algorithme diminue le courant de la pile pour s'adapter à l'état détérioré de la PEMFC à basse température. Si la tension est très basse, l'algorithme ajuste le courant pour éviter les basses tensions. Après la réduction du courant, l'algorithme augmente à nouveau le courant. Cette augmentation est due à l'hydratation de la membrane ce qui diminue sa résistance ohmique et améliore la réaction cinétique de la PEMFC. Après la 10^{ème} seconde, la montée rapide de la température et l'hydratation de la membrane améliorent les performances de la PEMFC et par conséquent l'algorithme augmente progressivement le courant de la PEMFC jusqu'à atteindre 0 °C. Dès que la température de la PEMFC monte au-dessus de 0 °C, une importante augmentation du courant peut également être observée, principalement en raison de l'augmentation considérable de la température qui permet de décongeler les cristaux de glace dans la pile. Enfin, le courant devient relativement stable.

Un point important qui doit être souligné est l'influence de la variation de la température dans l'estimation de la puissance maximale. On constate dans la Figure 4.36 qu'une augmentation de la puissance électrique est observée lorsque la température augmente. On peut voir aussi que le courant requis pour atteindre la puissance maximale de la PEMFC 300 W augmente de 13.5 A à -15 °C ($P_{\max} = 190$ W) jusqu'à 17.5 A à 3 °C ($P_{\max} = 205$ W). Pour la PEMFC 400 W, le courant requis pour atteindre la puissance maximale augmente de 17 A à -15 °C ($P_{\max} = 275$ W) jusqu'à 20 A à 3 °C ($P_{\max} = 300$ W). Pour la PEMFC 500 W, le courant requis pour atteindre la puissance maximale augmente de 21 A à -15 °C ($P_{\max} = 340$ W) jusqu'à 27 A à 3 °C ($P_{\max} = 452$ W).

Concernant la dégradation de la PEMFC, l'algorithme choisit le courant dépendamment de l'état de la PEMFC. La Figure 4.34 confirme que le niveau de dégradation de la pile influent évidemment le courant correspondant à la puissance maximale. La PEMFC la moins dégradée produit plus de courant que la PEMFC la plus dégradée au cours du démarrage à froid. Le courant reflète directement les taux de production d'eau et de chaleur qui changent de manière significative au cours du processus de démarrage à froid. La Figure 4.37 confirme que le niveau de dégradation de la PEMFC influe la puissance thermique produite par la pile au cours du démarrage à froid. Une PEMFC neuve produit plus de chaleur qu'une PEMFC dégradée au cours du démarrage à froid. Par conséquent, on remarque sur la Figure 4.38 que la température de la PEMFC 500 W augmente de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à la température de congélation en 43.2 s face à 51.6 s pour la PEMFC 400 W et 68.6 s pour la PEMFC 300 W. Pour le démarrage adaptatif à partir de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la figure ci-dessous montre que la consommation énergétique de la PEMFC 500 W est d'environ 524.85 J.cm^{-2} faces à 506.7 J.cm^{-2} pour la PEMFC 400 W et 479.82 J.cm^{-2} pour la PEMFC 300 W.

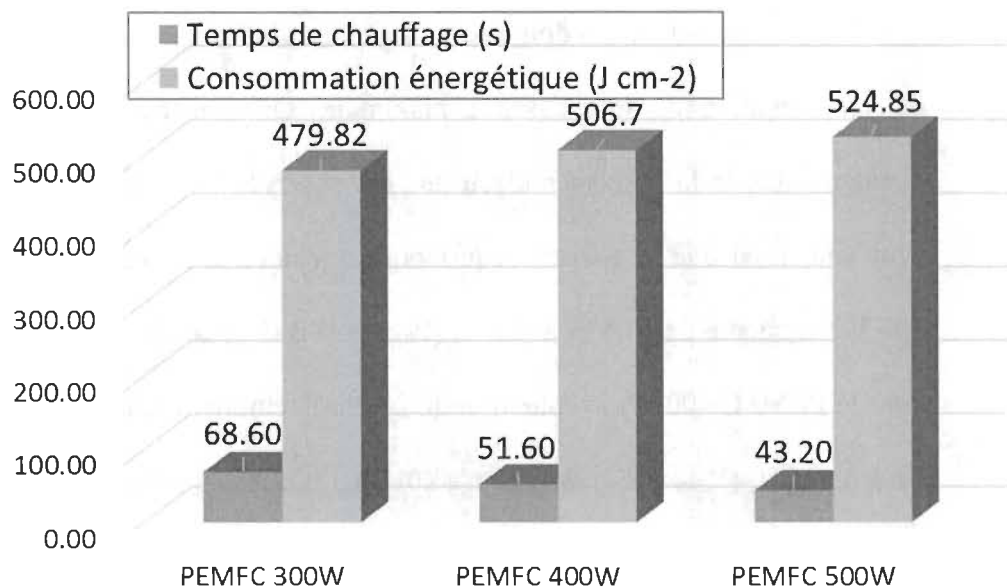


Figure 4.39 Temps de chauffage et consommation énergétique des trois PEMFCs durant le démarrage adaptatif à partir de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

La Figure 4.40 montre la variation des paramètres estimés du modèle Amphlett pendant le démarrage adaptatif de la PEMFC 400 W à partir de -20°C . Le modèle Amphlett inclut la température parmi ces entrées (paramètres mesurés) ce qui diminue la variation des paramètres estimés et contribue à la précision du modèle.

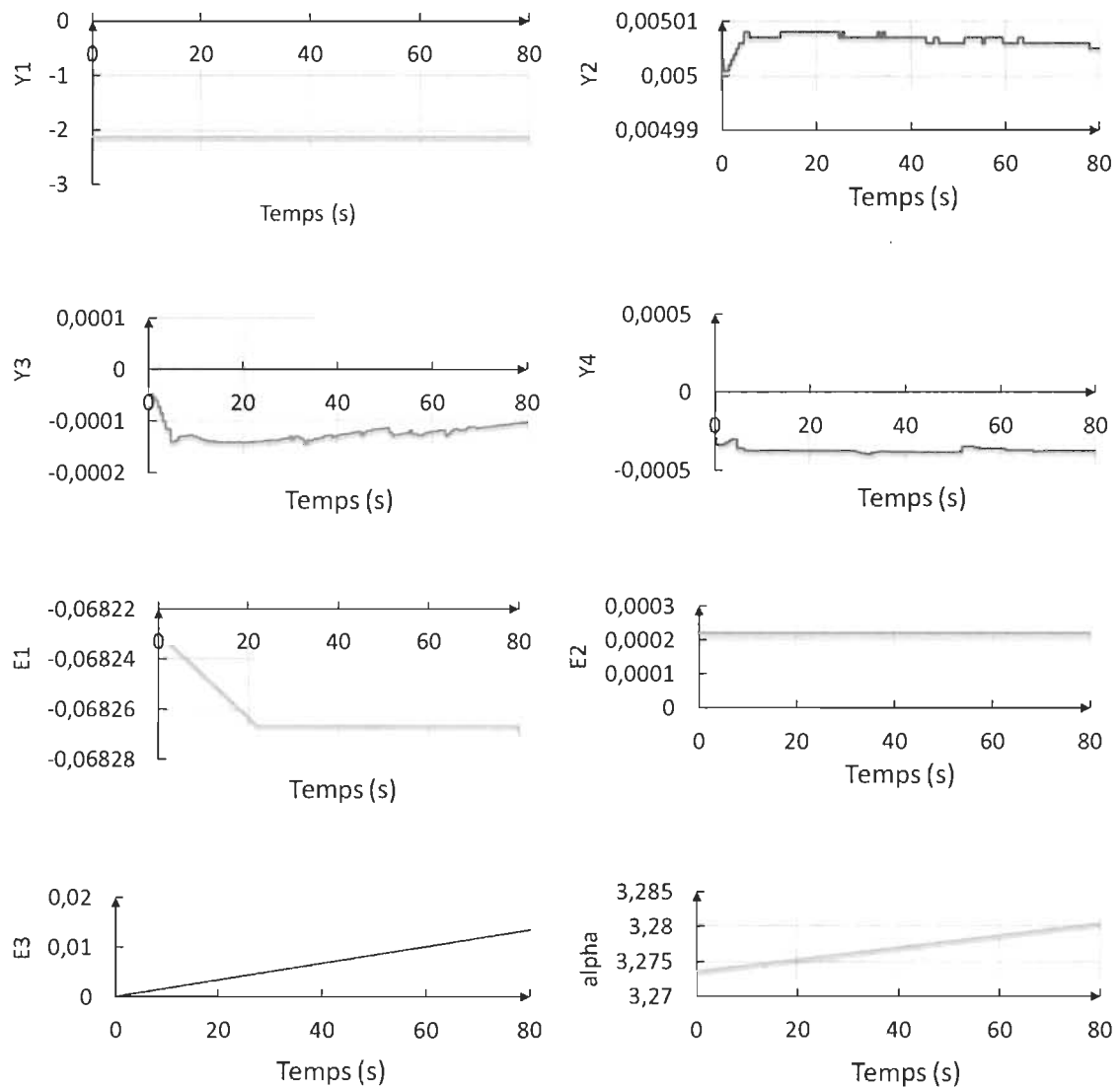


Figure 4.40 Évolution des paramètres estimés du modèle Amphlett durant le démarrage adaptatif avec la PEMFC 400 W à partir de -20°C

Les paramètres estimés du modèle Amphlett présentent une bonne occasion pour analyser l'évolution de la valeur de la résistance de la membrane durant le démarrage à froid. La résistance estimée par le modèle Amphlett dépend du courant, de la température et des 3 paramètres estimés E_1 , E_2 et E_3 ($r = E_1 + E_2 T_{fc} + E_3 i_{fc}$). Le paramètre r représente la résistance de la membrane et puisque l'augmentation de la température favorise l'hydratation de la membrane, la résistance de la membrane diminue progressivement tout au long du démarrage à froid (Figure 4.41). Il convient de rappeler que pour valider la valeur estimée de la résistance de la membrane (r), on a calculé la pente de la zone linéaire de la courbe de polarisation mesurée à -15 °C et 1 °C . La pente de la zone linéaire égale approximativement à la résistance interne de la PEMFC. Le Tableau 4.14 montre que les valeurs calculées de r sont en accord avec les valeurs estimées. Le processus d'identification donne non seulement une estimation précise de la tension, mais aussi une courbe de polarisation et une valeur de résistance assez précises.

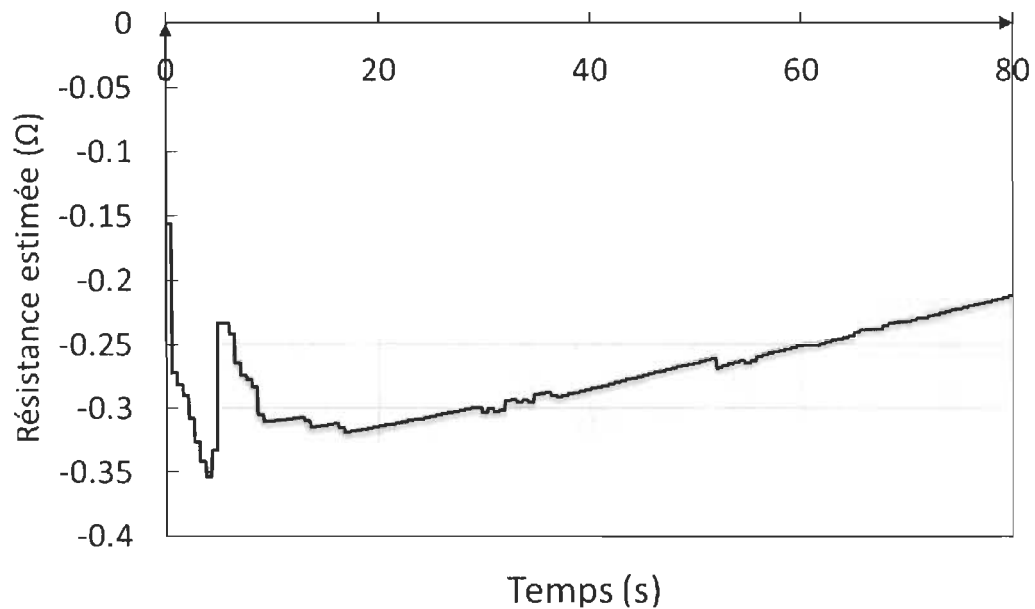


Figure 4.41 Évolution de la résistance estimée du modèle Amphlett durant un démarrage adaptatif avec la PEMFC 400 W à partir de -20 °C

Tableau 4.14 La valeur estimée et calculée de la résistance de la membrane (r)

	-15 °C	1 °C
Résistance estimée	0.315 Ω	0.265
Résistance calculée	0.357	0.273

La stratégie de démarrage adaptatif est validée aussi sur différents temps de conditionnement (8h et 24h). Pour une température de conditionnement de -20 °C, les performances de démarrage adaptatif étaient presque semblables. Par conséquent, on a testé la stratégie proposée face à différentes températures de démarrage. La Figure 4.42 présente les performances du démarrage adaptatif à partir de différentes températures initiales. Il est clair qu'une température de démarrage plus élevée diminue le temps de chauffage et les besoins énergétiques. Le temps de chauffage change presque linéairement avec la température de démarrage. L'algorithme proposé s'adapte aux conditions de fonctionnement de la PEMFC (dégradation, température ...), ce qui assure un démarrage adaptatif rapide et réussi.

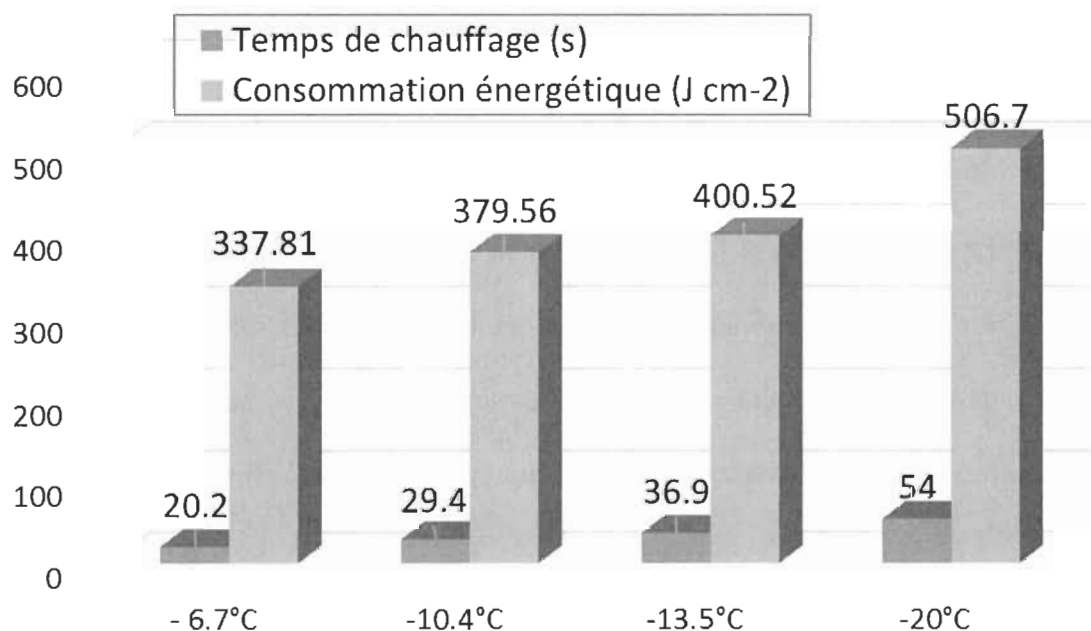


Figure 4.42 Performances du démarrage adaptatif avec la PEMFC 400 W à partir de différentes températures initiales

4.2.5 Étude comparative des stratégies de démarrage à froid

L'étude de la littérature montre que la plupart des stratégies de démarrage à froid existantes sont basées sur les modes bien connus de tension constante (potentiostatique) et de courant constant (galvanostatique). Contrairement à la stratégie adaptative proposée, les modes potentiostatique et galvanostatique fonctionnent avec des paramètres fixes de démarrage à froid (courant ou tension) pour favoriser la génération de la chaleur pendant le démarrage à froid de la PEMFC. Pour mettre la touche finale à l'évaluation de la performance de la stratégie de démarrage adaptatif suggérée, une étude comparative a été réalisée pour illustrer les caractéristiques distinctives des trois stratégies mentionnées.

Les trois stratégies de démarrage à froid (adaptative, potentiostatique et galvanostatique) sont comparées dans les mêmes conditions. La procédure expérimentale pour les trois stratégies consiste en trois étapes : Purge et refroidissement, qui sont similaires pour les trois stratégies. La troisième étape qui est la phase de démarrage exige un courant ou une tension constante pour le démarrage galvanostatique et potentiostatique. La valeur de la tension du démarrage potentiostatique et la valeur du courant du démarrage galvanostatique ont été sélectionnées après plusieurs tests pour garantir une bonne performance de démarrage à froid. Le courant est réglé sur 14.5 A pour le mode galvanostatique et la tension de pile est réglée sur 12 V pour le mode potentiostatique (Plus de détails sur le démarrage potentiostatique et galvanostatique sont présents dans la section 3.2.2). Pour la stratégie adaptative, l'algorithme proposé contrôle en temps réel le courant de la PEMFC afin de maximiser la chaleur générée dépendamment de l'état de la PEMFC. La Figure 4.43 présente la comparaison des performances de démarrage à froid des 3 stratégies pour un démarrage avec la PEMFC 400 W à partir de -20 °C.

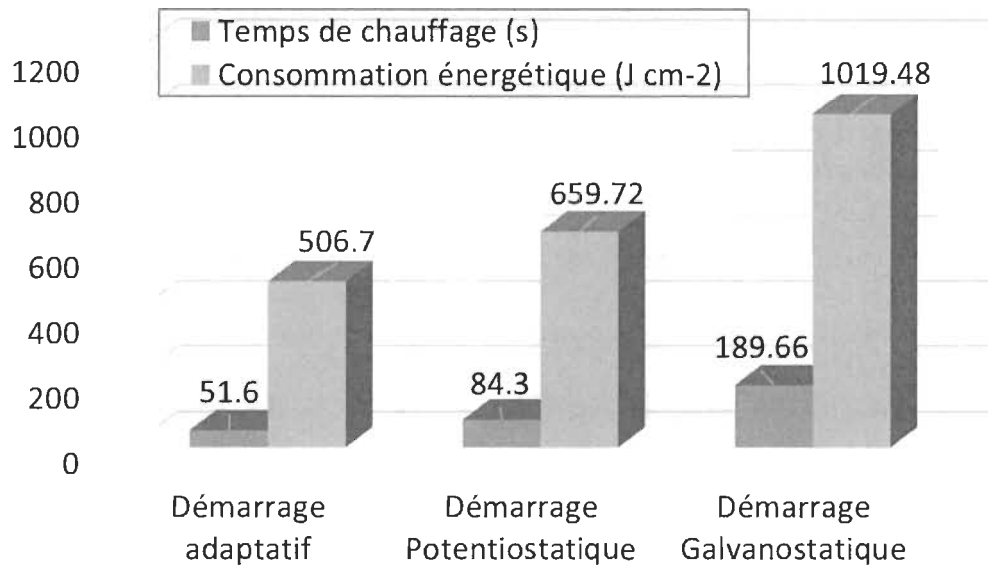


Figure 4.43 Temps de chauffage et consommation énergétique d'un démarrage adaptatif, potentiostatique et galvanostatique avec la PEMFC 400 W à partir de -20°C

La comparaison du démarrage potentiostatique et galvanostatique dans la section 3.2.2 nous a permis de conclure que le faible courant du démarrage galvanostatique prolonge le temps de chauffage de la PEMFC, ce qui rend cette solution moins intéressante pour le démarrage à froid des PEMFCs dans une application véhiculaire. Le démarrage potentiostatique fournit un niveau de chaleur plus élevé que le démarrage galvanostatique en raison de son courant plus élevé. Le démarrage potentiostatique est efficace en termes d'exigences énergétiques, mais il présente un temps de chauffage assez élevé (environ 84 s pour une tension de 12 V). Pour un démarrage potentiostatique, une faible tension pratique est requise pour obtenir des courants élevés. Cependant, la valeur de cette tension dépend des paramètres de la PEMFC et elle nécessite plusieurs tests pour être identifiée. Pour une valeur de tension donnée, une nouvelle PEMFC fournit plus de puissance thermique qu'une PEMFC dégradée de sorte de cette valeur de tension doit varier tout au long de la durée de vie de la PEMFC. Par contre, le démarrage potentiostatique exige une tension constante ce qui diminue l'efficacité du démarrage face au changement des conditions de fonctionnement de la PEMFC.

Le démarrage potentiostatique présente un problème d'adaptabilité qui est lié au fait que ce mode de fonctionnement ne s'adapte pas à la variation de l'état de la PEMFC (dégradation, humidité de la membrane, température ...).

Contrairement aux démarrages Potentiostatique et Galvanostatique, la stratégie de démarrage adaptatif proposée gère les variations des paramètres de la PEMFC pendant le démarrage à froid et maintient le courant à des niveaux élevés, améliorant ainsi les performances du démarrage. Cette stratégie de démarrage à froid basée sur le mode de puissance maximale fournit non seulement la puissance maximale de la PEMFC, mais maximise également le flux de chaleur générée par la réaction exothermique lors du démarrage à froid. La Figure 4.43 montre une comparaison du temps de chauffage et des besoins énergétiques des trois stratégies de démarrage à froid. La Figure 4.43 permet de conclure que les temps de chauffage des modes galvanostatique et potentiostatique sont beaucoup plus longs que le temps de chauffage de la stratégie de démarrage adaptatif. De plus, la consommation d'énergie de la stratégie de démarrage adaptatif est d'environ 506.7 J.cm^{-2} face à 659.72 J.cm^{-2} et $1019.48 \text{ J.cm}^{-2}$ pour le démarrage potentiostatique et galvanostatique respectivement. Selon la comparaison des trois stratégies, on peut conclure que la stratégie adaptative de démarrage à froid est plus avantageuse que la stratégie potentiostatique et galvanostatique en termes de temps de chauffage et d'exigences énergétiques. Il est également important de noter que la stratégie adaptative s'adapte aux conditions de fonctionnement de la PEMFC, contrairement aux stratégies potentiostatique et galvanostatique. La stratégie adaptative de démarrage à froid des PEMFCs a été présentée par un article de revue, déjà publié par le journal "Applied Energy". Les résultats de cette étude ont été présentés dans un article de conférence (annexe B) [163].

4.2.6 Conclusion de l'étude

Une nouvelle stratégie de démarrage à froid des PEMFCs a été proposée basée sur un algorithme d'identification en ligne. À cet égard, un modèle semi-empirique est sélectionné pour prédire le comportement de la PEMFC par l'intermédiaire d'un algorithme d'identification récurrente RML. L'algorithme adaptatif met à jour les paramètres du modèle choisi afin de tracer ces courbes caractéristiques en fonction de l'état de la PEMFC en temps réel. Le point de puissance maximum est déterminé à l'aide d'un algorithme de recherche d'extremum à partir de la courbe de puissance, et le courant correspondant à la puissance maximale est imposé à la PEMFC pendant le démarrage à froid. Il convient de noter que le processus de démarrage à froid est basé sur une procédure de purge à l'arrêt de la PEMFC et de chauffage au démarrage. La stratégie adaptative proposée a été mise en œuvre dans un banc d'essai développé à l'institut de recherche sur l'hydrogène, et ses performances ont été comparées à deux stratégies de démarrage à froid renommées, le démarrage potentiostatique et galvanostatique. Les résultats expérimentaux obtenus confirment l'amélioration de plus de 50% des critères de comparaison définis. De plus, les techniques de démarrage existantes sont basées sur un ensemble de règles précalculées et connues à l'avance. Cependant, la stratégie adaptative modifie constamment ces règles en ligne en fonction des mesures effectuées sur la PEMFC réelle. D'une part la stratégie adaptative est économique en termes de consommation d'énergie. D'autre part, elle satisfait les normes DOE qui exigent d'atteindre 50% de la puissance maximale de la PEMFC en moins de 30 s pour un démarrage à froid à partir de -20 °C. La stratégie de démarrage autonome adaptatif permet d'éviter la modélisation complexe des PEMFCs et fournit une solution de démarrage à froid adaptable à l'état de la PEMFC. Cette stratégie maximise le flux de chaleur et la puissance électrique fournie par la

PEMFC en évitant de faire fonctionner la pile à des basses tensions. Pour conclure, la stratégie de démarrage autonome adaptatif propose un démarrage à froid adaptatif, rapide et économique.

Chapitre 5 - Conclusion générale et perspectives

Le scandale des émissions de Volkswagen est la preuve que les constructeurs automobiles sont loin d'être irréprochables concernant les émissions des gaz à effet de serre. Cela a mis davantage de pression pour apporter des nouvelles solutions telles que les véhicules à batterie qui jouent un rôle de plus en plus important dans le marché automobile. Les véhicules à hydrogène commencent aussi à s'introduire dans un marché très concurrentiel à cause de leurs avantages en termes de portée et de temps de ravitaillement. L'augmentation du nombre de bus à hydrogène déployés et l'émergence des piles à combustible dans les camions et les voitures montrent le chemin. Plusieurs constructeurs automobiles sont intéressés à cette technologie, motivés par des motivations économiques bien sûr, mais aussi par la nécessité de résoudre les problèmes environnementaux. Les piles à combustible ne sont pas une solution miracle et ne devraient pas être considérées comme telles. Mais l'humanité a besoin de toutes les technologies à sa disposition pour lutter contre les changements climatiques. Dans ce contexte, plusieurs pays ont commencé à développer l'infrastructure adaptée aux voitures à hydrogène. De même, les gouvernements de différents pays ont subventionné l'achat des véhicules à émission réduite et zéro émission. Ces initiatives ont encouragé les constructeurs automobiles à commercialiser des véhicules à hydrogène tels que la Honda Clarity FCEV, la Toyota Mirai et la Hyundai ix35 FCEV. Ces véhicules sont zéro émission, présentent une autonomie élevée, une recharge rapide et une maintenance réduite. Le gouvernement canadien encourage ces deux dernières années ce type de technologie, mais les conditions climatiques froides présentent un obstacle majeur pour faire rouler ce type de véhicule dans les routes canadiennes et les pays avec des conditions climatiques froides. En fait, la pile à hydrogène produit de l'électricité en générant de la chaleur et de l'eau. À basse température, l'eau résiduelle gèle, ce qui bloque le passage de l'oxygène et ralentit la réaction

électrochimique de la pile. Ces phénomènes causent une chute de la tension de la PEMFC, échouent le démarrage à froid et accélèrent la dégradation de la pile. Afin de résoudre ce problème, nous avons commencé par classer et comparer les différentes solutions et stratégies de démarrage à froid des PEMFCs. La comparaison des différentes stratégies de démarrage à froid nous a conduits à conclure que purger la pile à l'arrêt et la chauffer au démarrage est la stratégie la plus viable pour démarrer la PEMFC à basse température. Pour cette stratégie, nous avons constaté que le démarrage autonome (basé sur la chaleur interne de la pile) est plus avantageux que le démarrage assisté (basé sur une source de chauffage externe) en termes d'exigences énergétiques et coût du système. À ce niveau, une étude paramétrique a été présentée afin de mieux comprendre le comportement électrothermique de la PEMFC à basse température et d'identifier les paramètres de la PEMFC qui influent la chaleur générée au cours d'un démarrage à froid. Cette étude paramétrique a révélé que la vitesse des ventilateurs pour les PEMFCs à cathode ouverte doit être la plus basse possible pour diminuer la convection thermique avec l'environnement. De même, il a été montré qu'une pression de la pile plus élevée augmente la résistance de contact dans la PEMFC, ce qui contribue à augmenter la chaleur générée dans la pile. Concernant la purge, on a confirmé son efficacité à améliorer les performances de démarrage à froid. Par contre le court-circuit de la PEMFC au cours de démarrage à froid a montré un impact négatif sur les performances de démarrage à froid. Cette étude paramétrique a été suivie d'une étude comparative des différentes solutions de démarrage autonome présentées dans la littérature. L'étude comparative nous a permis de distinguer la meilleure stratégie de démarrage autonome : le démarrage potentiostatique. L'étude comparative nous a montré aussi que les solutions de chauffage interne sont très économiques en termes de consommation énergétique, mais

présentent un temps de démarrage assez élevé. Ce fait est dû au manque d'adaptabilité des stratégies classiques avec les conditions de fonctionnement de la pile. Les études paramétrique et comparative ont permis d'identifier la meilleure façon de démarrer une pile à combustible à basse température et d'explorer les limites des solutions proposées dans la littérature. Suite à ces conclusions, on a pu confirmer la possibilité de démarrer la pile à combustible avec seulement sa chaleur générée par la réaction exothermique. Par contre, il est crucial de purger la pile à son arrêt et maximiser la chaleur générée par la pile au démarrage. Par conséquent, un processus de purge a été proposé afin d'évacuer l'eau produite par la pile tout en gardant un taux d'humidité minimal pour favoriser la conductivité ionique nécessaire à son bon fonctionnement. Concernant le démarrage, un processus adaptatif a été développé pour maximiser la chaleur produite par la pile tout au long du démarrage à froid. Ce processus adaptatif est basé sur un modèle semi-empirique, sélectionné pour prédire le comportement de la PEMFC par l'intermédiaire d'un algorithme d'identification récursive. L'algorithme d'identification récursive met à jour les paramètres du modèle choisi afin de tracer les courbes caractéristiques de la pile en fonction de son état en temps réel. Le point de puissance maximum est déterminé à l'aide d'un algorithme de recherche d'extremum à partir de la courbe de puissance, et le courant correspondant à la puissance maximale est imposé à la PEMFC pendant le démarrage à froid. La stratégie proposée augmente très significativement le ratio de démarrages réussis à basse température. Les méthodes classiques reposent sur un ensemble de règles précalculées et connues à l'avance. Notre stratégie modifie en permanence ces règles en fonction de mesures réalisées sur le système en temps réel : elle s'adapte aux conditions actuelles du démarrage (température, humidité de l'air, état de dégradation, etc.), ce qui minimise considérablement le temps et les exigences énergétiques du démarrage à froid. À

notre connaissance, il s'agit de la première stratégie adaptative proposée pour le démarrage à froid des piles à combustible. La stratégie adaptative présente un démarrage rapide et économique qui satisfait les exigences internationales de démarrage à froid des PEMFCs. La stratégie a été testée dans un environnement de laboratoire (jusqu'à -20°C et sur trois piles à combustible de différents niveaux de dégradation). Dans ce cadre, elle est parfaitement fonctionnelle : 100% des démarrages réussis, durée du démarrage divisée par 2 vis-à-vis les méthodes classiques. La stratégie de démarrage adaptatif peut être utilisée sur des applications véhiculaires (pile à combustible à bord d'un véhicule) ou stationnaires (alimentation de secours, réseau isolé pour l'alimentation de sites éloignés ou de station de télécommunication, etc.). Elle pourrait intéresser une grande variété d'industriels : les grands manufacturiers automobiles (Toyota, Hyundai, Honda, etc.), les sous-traitants automobiles (Magna par exemple au Canada), les manufacturiers de véhicules de niche (produits en petite série), les industriels spécialisés dans les technologies de l'hydrogène (Ballard et Hydrogenics au Canada par exemple), etc.

Les perspectives de ces travaux de recherche concernent la portabilité de la méthode proposée sur d'autres modèles de piles à combustible (technologie différente et puissance différente notamment). La stratégie proposée est validée sur des piles à combustible à cathode ouverte. Cette architecture de pile à combustible est très sensible au froid puisque la cathode de la pile est exposée directement à l'environnement froid ce qui augmente la convection naturelle avec l'environnement et contribue à refroidir la pile plus rapidement. La stratégie adaptative a montré des bonnes performances de démarrage à froid pour les piles à cathode ouverte. Par la suite, la stratégie adaptative doit être validée expérimentalement sur les piles à

cathode fermée qui sont moins sensibles au froid ce qui augmente le potentiel de démarrage à très basse température avec la stratégie proposée.

La stratégie adaptative a été validée expérimentalement sur trois piles à combustible de 500 W. Le dernier objectif fixé par le DOE en 2017, réclame d'ici 2020, un démarrage rapide d'un véhicule à pile à combustible de 80 KW en moins de 30 s avec moins de 5 MJ d'énergie pour une température ambiante de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par conséquent, la stratégie adaptative doit être validée sur un système pile à combustible de 80 kW, puisque c'est le système choisi comme référence pour les normes DOE.

Le troisième point à explorer est l'impact de la stratégie adaptative sur la durée de vie de la pile à combustible (étude de vieillissement). Il est crucial de comparer l'impact en termes de dégradation de la stratégie proposée face aux solutions classiques de démarrage à froid des piles à combustible.

Concernant la température minimale de démarrage avec la stratégie adaptative, elle est limitée à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Plus de travaux sont nécessaires pour atteindre des températures de fonctionnement plus basses. Pour un démarrage à une température inférieure à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, deux solutions peuvent être explorées :

- (i) Développement d'une stratégie mixte qui combine la stratégie "Garder au chaud" pour maintenir la température de la PEMFC aux alentours de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une période prédéfinie et la stratégie adaptative pour démarrer la pile à partir de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- (ii) Développement d'une stratégie basée sur une solution de chauffage externe telle que les éléments chauffants pour chauffer la pile jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. À $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la

stratégie adaptative prend la relève pour chauffer la pile à combustible jusqu'à sa température minimale de fonctionnement.

La stratégie adaptative doit également être testée sur les batteries Lithium-ion qui perdent leur capacité à basse température. Les batteries Lithium, utilisées principalement dans les véhicules électriques et hybrides, produisent de l'électricité en générant que de la chaleur. À basse température, l'algorithme adaptatif peut être une solution intéressante pour maximiser la chaleur générée par les batteries Lithium au cours du démarrage à froid.

Bibliographie

- [1] Nations unies, "accord de paris " 2015.
- [2] E4tech, "The Fuel Cell Industry Review 2016," 2016.
- [3] S. Curtin and J. Gangi, "Fuel Cell Technologies Market Report," U. S. D. O. ENERGY, Ed., ed. Washington, D.C., 2017.
- [4] U. S. D. O. ENERGY, "Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan," E. E. a. R. Energy, Ed., ed. USA, 2016, pp. 3.4 - 17.
- [5] GouvernementduCanada. (2016). *Industrie de l'Hydrogène et pile à combustible*. Available: <http://www.ic.gc.ca/eic/site/hfc-hpc.nsf/fra/accueil>
- [6] S. Curtin and J. Gangi, "Fuel Cell Technologies Market Report 2014," U. S. D. O. Energy, Ed., ed. Washington, D.C, 2014.
- [7] FuelCellToday. (2017). *Fuel cell technologies*. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies>
- [8] Energy.GOV, "Quadrennial technology review ", U. S. D. O. Energy, Ed., ed, 2015, pp. 278-318.
- [9] Tpe.sur.la.pile. (2017-11-16). *Pile à combustible - Fonctionnement*. Available: <http://tpe-pille-lla.e-monsite.com/pages/pile-a-combusstibles/1.html>
- [10] A. A. Amamou, S. Kelouwani, L. Boulon, and K. Agbossou, "A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *IEEE Access*, vol. 4, pp. 4989-5002, 2016.
- [11] D. K. Niakolas, M. Daletou, S. G. Neophytides, and C. G. Vayenas, "Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of "clean" energy," *Ambio*, vol. 45, pp. 32-37, 12/14 2016.
- [12] A. Amamou, L. Boulon, S. Kelouwani, K. Agbossou, and P. Sicard, "Thermal Management Strategies for Cold Start of Automotive PEMFC," in *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2015 IEEE*, 2015, pp. 1-6.
- [13] Y. Luo, Q. Guo, Q. Du, Y. Yin, and K. Jiao, "Analysis of cold start processes in proton exchange membrane fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 224, pp. 99-114, 2013.
- [14] K. Han, B. K. Hong, S. H. Kim, B. K. Ahn, and T. W. Lim, "Influence of anisotropic bending stiffness of gas diffusion layers on the degradation behavior of polymer electrolyte membrane fuel cells under freezing conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12452-12464, 9// 2011.
- [15] G. Gavello, E. P. Ambrosio, U. A. Icardi, S. Specchia, C. Francia, N. Penazzi, *et al.*, "Effect of freezing conditions on PEM-FC components," *ECS Transactions*, vol. 17, pp. 359-368, 2009.

- [16] W. Schmittinger and A. Vahidi, "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 1-14, 5/15/ 2008.
- [17] M. Khandelwal, S. Lee, and M. M. Mench, "One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 816-830, 10/25/ 2007.
- [18] Y. Zhou, Y. Luo, S. Yu, and K. Jiao, "Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 738-748, 2014.
- [19] A. Jo, S. Lee, W. Kim, J. Ko, and H. Ju, "Large-scale cold-start simulations for automotive fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1305-1315, 2015.
- [20] Q. Du, B. Jia, Y. Luo, J. Chen, Y. Zhou, and K. Jiao, "Maximum power cold start mode of proton exchange membrane fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 8390-8400, 2014.
- [21] J. Ko and H. Ju, "Numerical evaluation of a dual-function microporous layer under subzero and normal operating temperatures for use in automotive fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 2854-2862, 2014.
- [22] T. J. Dursch, G. J. Trigub, J. F. Liu, C. J. Radke, and A. Z. Weber, "Non-isothermal melting of ice in the gas-diffusion layer of a proton-exchange-membrane fuel cell," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 67, pp. 896-901, 2013.
- [23] Q. Guo, Y. Luo, and K. Jiao, "Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 1004-1015, 2013.
- [24] Y. Wang, P. P. Mukherjee, J. Mishler, R. Mukundan, and R. L. Borup, "Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 2636-2644, 3/1/ 2010.
- [25] J. Ko and H. Ju, "Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells," *Applied Energy*, vol. 94, pp. 364-374, 2012.
- [26] P. Chippar and H. Ju, "Evaluating cold-start behaviors of end and intermediate cells in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) stack," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 85-91, 10/4/ 2012.
- [27] G. Gwak, J. Ko, and H. Ju, "Numerical investigation of cold-start behavior of polymer-electrolyte fuel-cells from subzero to normal operating temperatures - Effects of cell boundary and operating conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014.
- [28] Z. Wan, H. Chang, S. Shu, Y. Wang, and H. Tang, "A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells," *Energies*, vol. 7, pp. 3179-3203, 2014.
- [29] H. Meng and B. Ruan, "Numerical studies of cold-start phenomena in PEM fuel cells: A review," *International Journal of Energy Research*, vol. 35, pp. 2-14, 2011.

- [30] E. Pinton, L. Antoni, Y. Fourneron, and S. Rosini, "Cold start and freeze/thaw cycles effect on PEFMC performances," in *ECS Transactions*, 2009, pp. 251-261.
- [31] Y. S. Kim, S. I. Kim, N. W. Lee, and M. S. Kim, "Study on a purge method using pressure reduction for effective water removal in polymer electrolyte membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, pp. 360-399.
- [32] A. Santamaria, H. Y. Tang, J. W. Park, G. G. Park, and Y. J. Sohn, "3D neutron tomography of a polymer electrolyte membrane fuel cell under sub-zero conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 10836-10843, 2012.
- [33] E. A. Cho, J. J. Ko, H. Y. Ha, S. A. Hong, K. Y. Lee, T. W. Lim, *et al.*, "Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0°C," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. A1667-A1670, 2003.
- [34] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, *et al.*, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 3904-3951, 2007.
- [35] S. He and M. M. Mench, "One-dimensional transient model for frost heave in polymer electrolyte fuel cells I. Physical model," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, pp. A1724-A1731, 2006.
- [36] E. L. Thompson, J. Jorne, W. Gu, and H. A. Gasteiger, "PEM fuel cell operation at -20° C. II. Ice formation dynamics, current distribution, and voltage losses within electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, pp. B887-B896, 2008.
- [37] G. G. Park, S. J. Lim, J. S. Park, S. D. Yim, S. H. Park, T. H. Yang, *et al.*, "Analysis on the freeze/thaw cycled polymer electrolyte fuel cells," *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. S62-S65, 2010.
- [38] R. Mukundan, Y. S. Kim, F. Garzon, and B. Pivovar, "Freeze/thaw effects in PEM fuel cells," *ECS Transactions*, vol. 1, pp. 403-413, 2006.
- [39] K. Tajiri, Y. Tabuchi, and C.-Y. Wang, "Isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, pp. B147-B152, 2007.
- [40] T. F. Fuller and D. J. Wheeler, "Start up of cold fuel cell," US Patent 6068941, 2000.
- [41] Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, K. Liang, and H. Causey, "Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 1242-1250, 10/6/ 2006.
- [42] Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, and T. Chikahisa, "Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 366-373, 2012.
- [43] J. Hou, B. Yi, H. Yu, L. Hao, W. Song, Y. Fu, *et al.*, "Investigation of resided water effects on PEM fuel cell after cold start," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4503-4509, 12// 2007.
- [44] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, and M. Zedda, "Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 407-415, 8/18/ 2005.

- [45] F. Jiang and C.-Y. Wang, "Potentiostatic start-up of PEMFCs from subzero temperatures," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, pp. B743-B751, 2008.
- [46] H. Meng, "Numerical studies of cold-start phenomenon in PEM fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 6521-6529, 9/20/ 2008.
- [47] R. H. Barton, T. D. Uong, C. J. Schembri, and G. A. Skinner, "Fuel cell purging method and apparatus," US Patent 6960401B2, 2005.
- [48] E. Thompson and R. Fuss, "Control system and method for starting a frozen fuel cell," US Patent 0033396A1, 2004.
- [49] B. J. Clingerman, J. R. Kolodziej, D. S. Kilmer, P. A. Rapaport, D. S. Mathews, S. Kocha, *et al.*, "Fuel cell system water management strategy for freeze capability," US Patent, 2007.
- [50] H. Y. Tang, A. D. Santamaria, J. Bachman, and J. W. Park, "Vacuum-assisted drying of polymer electrolyte membrane fuel cell," *Applied Energy*, vol. 107, pp. 264-270, 2013.
- [51] J. St-Pierre, J. Roberts, K. Colbow, S. Campbell, and A. Nelson, "PEMFC operational and design strategies for sub zero environments," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 8, pp. 163-176, 2005.
- [52] J. Roberts, J. St-Pierre, M. van der Geest, A. Atbi, and N. Fletcher, "Methods for improving the cold starting capability of an electrochemical fuel cell," US Patent 0077487A1, 2003.
- [53] E. Pinton, Y. Fourneron, and A. Guillermo, "Method for storing a fuel cell at freezing temperature," US Patent 8815457B2, 2014.
- [54] H. Haas, S. Chor, L. I. Cosacescu, R. Rahmani, and C. Richards, "Systems and methods for fuel cell shutdown," US Patent 0121322A1, 2006.
- [55] N. J. Fletcher, G. A. Boehm, and E. G. Pow, "Method and apparatus for commencing operation of a fuel cell electric power generation system below the freezing temperature of water," US Patent 6596426B2, 1998.
- [56] K. Tajiri, C.-Y. Wang, and Y. Tabuchi, "Water removal from a PEFC during gas purge," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 6337-6343, 9/20/ 2008.
- [57] K. Tajiri, Y. Tabuchi, F. Kagami, S. Takahashi, K. Yoshizawa, and C.-Y. Wang, "Effects of operating and design parameters on PEFC cold start," *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 279-286, 2/25/ 2007.
- [58] P. Y. J. Yip, J. Bellerive, and S. J. Lee, "Drying method for fuel cell stacks," US Patent 7659017B2, 2010.
- [59] J. St-Pierre, N. Y. Jia, M. van der Geest, A. Atbi, and H. Haas, "Methods and apparatus for improving the cold starting capability of a fuel cell," US Patents 0077485A1, 2003.
- [60] T. Skiba, "Vacuum assisted startup of a fuel cell at sub-freezing temperature," US Patent 0224191A1, 2004.

- [61] R. L. Fuss, "Freeze-protecting a fuel cell by vacuum drying," US Patent 6358637B1, 2002.
- [62] A. A. Pesaran, G.-H. Kim, J. D. Gonder, L. National Renewable Energy, S. United, E. Department of, *et al.*, *PEM fuel cell freeze and rapid startup investigation*. Golden, Colo.: National Renewable Energy Laboratory, 2005.
- [63] S. Ge and C.-Y. Wang, "Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 4825-4835, 4/1/ 2007.
- [64] S. Ge and C.-Y. Wang, "Cyclic voltammetry study of ice formation in the PEFC catalyst layer during cold start," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, pp. B1399-B1406, 2007.
- [65] S. Ge and C.-Y. Wang, "In situ imaging of liquid water and ice formation in an operating PEFC during cold start," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, pp. A499-A503, 2006.
- [66] K. Tajiri and C.-Y. Wang, "Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells," in *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*, ed: Springer, 2010, pp. 89-128.
- [67] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, P. M. Welch, and K. More, "PEM fuel cell durability with transportation transient operation," in *ECS Transactions*, 2006, pp. 879-886.
- [68] P. K. Sinha and C.-Y. Wang, "Gas purge in a polymer electrolyte fuel cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, pp. B1158-B1166, 2007.
- [69] N. Fujita, K. Horio, K. Kurita, T. Matsumoto, H. Mori, S. Sakaguchi, *et al.*, "Fuel cell system and method of starting the frozen fuel cell system," EP Patent 1429409A1, 2004.
- [70] S. C. Mohaparta, "Fuel cell and fuel cell coolant composition," EP Patent 1416563A1, 2004.
- [71] J. St-Pierre, S. Campbell, M. Watson, M. Sexsmith, M. Derflinger, and G. Hornburg, "Antifreeze cooling subsystem," US Patent 0224201A1, 2004.
- [72] B. Wenderoth and B. Flaig, "Coolant based on azole derivatives containing 1,3-propanediol for fuel cell cooling systems," US Patent 0027782A1, 2006.
- [73] F. Barbir, A. Husar, J. K. Neutzler, Y. Ngu, and R. Snipas, "Freeze tolerant fuel cell system and method," US Patent 2000065676A1, 2000.
- [74] D. G. Converse and F. J. Mueller, "Saturated vapor block for frozen fuel cell power plant,, US Patent 8835067B2, 2014.
- [75] J. Ko, W.-G. Kim, Y.-D. Lim, and H. Ju, "Improving the cold-start capability of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) by using a dual-function micro-porous layer (MPL): Numerical simulations," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 652-659, 1/11/ 2013.

- [76] N. Henao, Mémoire, "Stratégie pour le démarrage à froid d'une pile à combustible à membrane d'échange de protons dans un véhicule électrique hybride," Université du Québec à Trois-Rivières, 2013.
- [77] C. A. Reiser and F. F. Sribnik, "Fuel cell stack melting of coolant water during frozen startup," US Patent 6986958B2, 2006.
- [78] D. Yang, E. A. Ballinger, and D. A. Condit, "Method and apparatus for the operation of a cell stack assembly during subfreezing temperatures," US Patent 6596426B2, 2003.
- [79] S. Dewey, "FCPM freeze start heater," US Patents 0277003A1, 2005.
- [80] K. C. Desrosiers, A. LaVen, and D. W. Skinkle, "Systems and methods for starting and operating fuel cell systems in subfreezing temperatures," US Patent 8034500B2, 2011.
- [81] K. Wakabayashi and Y. Iwasaki, "Freeze protected fuel cell system," EP Patent 1414090A1, 2004.
- [82] W. S. Wheat, M. A. Meltser, and D. A. Masten, "Fuel cell energy management system for cold environments System for cold environment", US Patent, 2004.
- [83] H. Abe, Y. Asano, and M. Kai, "Start control device for fuel cell system", US Patent 6815103B2, 2004.
- [84] C. A. Reiser, "Battery-boosted, rapid startup of frozen fuel cell", US Patent 6777115B2, 2004.
- [85] S. D. Burch, B. J. Clingerman, A. B. Alp, D. A. Arthur, D. Wexel, and M. Fasse, "Fuel cell startup method for fast freeze startup," US Patent 8835065B2, 2014.
- [86] N. Matsuoka, "Warm-up of fuel cell power plant," US Patent 0013915A1, 2004.
- [87] R. J. Assarabowski, W. T. Unkert, L. A. Bach, A. P. Grasso, and B. C. Olsommer, "Method and apparatus for preventing water in fuel cell power plants from freezing during storage", US Patent 6797421B2, 2004.
- [88] N. M. C. LTD, "WARM-UP SYSTEM OF FUEL CELLSOLVED," US Patent 6186354B1, 2004.
- [89] N. M. C. LTD, "FUEL CELL SYSTEM," US Patent 6877115B2, 2004.
- [90] T. A. Johnson and M. P. Kanouff, "Development of a hydrogen catalytic heater for heating metal hydride hydrogen storage systems," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 2304-2319, 2// 2012.
- [91] J. Roberts, M. van der Geest, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, A. Lee, and S. Moroz, "Method and apparatus for increasing the temperature of a fuel cell," US Patent 6329089B1, 2001.
- [92] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, and F. Xiong, "Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 18369-18378, 10/31/ 2014.

- [93] K. Jiao, I. E. Alaefour, G. Karimi, and X. Li, "Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell during cold start processes," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 2967-2982, 3/1/ 2011.
- [94] R. K. Ahluwalia and X. Wang, "Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 502-512, 11/8/ 2006.
- [95] R. Lin, Y. Weng, Y. Li, X. Lin, S. Xu, and J. Ma, "Internal behavior of segmented fuel cell during cold start," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 16025-16035, 9/23/ 2014.
- [96] Y. Hishinuma, T. Chikahisa, F. Kagami, and T. Ogawa, "The design and performance of a PEFC at a temperature below freezing," *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*, vol. 47, pp. 235-241, 2004.
- [97] G. Gwak and H. Ju, "A rapid start-up strategy for polymer electrolyte fuel cells at subzero temperatures based on control of the operating current density," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 11989-11997, 9/21/ 2015.
- [98] K. M. Colbow, M. van der Geest, C. J. Longley, J. Müller, J. Roberts, J. St-Pierre, *et al.*, "Method and apparatus for operating an electrochemical fuel cell with periodic reactant starvation," US Patent 6472090B1, 2002.
- [99] T. Takahshi, "Fuel cell power generating system," JP Patent 07302607(A), 1995.
- [100] D. J. Wheeler and L. J. Bonville, "Start up of proton exchange membrane fuel cell," US Patent 6127056, 2000.
- [101] J. A. Rock and L. B. Plant, "Cold start-up of a PEM fuel cell," US Patent 6358638B1, 2002.
- [102] J. A. Rock and L. B. Plant, "Method of cold start-up of a PEM fuel cell," EP Patent 1113516B1, 2004.
- [103] A. Morita, J. Yamamoto, K. Ueda, and T. Mukaide, "Freezing detection method for fuel cell," US Patent 8147132B2, 2012.
- [104] W. Tillmetz, D. P. Wilkinson, K. M. Colbow, and J. S. -Pierre, "Fuel cell system with improved starting capability," US Patent 6410175B1, 2002.
- [105] N. Fujita, K. Horio, T. Matsumoto, N. Yoshida, K. Kurita, S. Sakaguchi, *et al.*, "Fuel cell system and method of controlling the same fuel cell system," US Patent 7976999B2, 2011.
- [106] N. Takahashi, "Fuel cell stack defrosting," JP Patent 2004031127A, 2004.
- [107] E. L. Thompson and Y. Zhang, "Method to begin coolant circulation to prevent MEA overheating during cold start," US Patent 7393602B2, 2008.
- [108] D. H. Lee, S. H. Choi, S. S. Park, M. H. Sunwoo, J. H. Ryu, K. Y. Chu, *et al.*, "Method for controlling operation of fuel cell at low temperature," US Patent 8518593B2, 2013.

- [109] N. Henao, S. Kelouwani, K. Agbossou, and Y. Dubé, "Proton exchange membrane fuel cells cold startup global strategy for fuel cell plug-in hybrid electric vehicle," *Journal of Power Sources*, vol. 220, pp. 31-41, 12/15/ 2012.
- [110] K. Korytnikov and P. Novak, "Method and apparatus for cold-starting a PEM fuel cell (PEMFC), and PEM fuel cell system," US Patent 0227126A1, 2005.
- [111] A. P. Sasmito, T. Shamim, and A. S. Mujumdar, "Passive thermal management for PEM fuel cell stack under cold weather condition using phase change materials (PCM)," *Applied Thermal Engineering*, vol. 58, pp. 615-625, 2013.
- [112] Y. H. Yu, J. W. Lim, and D. G. Lee, "Composite sandwich endplates with a compliant pressure distributor for a PEM fuel cell," *Composite Structures*, vol. 119, pp. 505-512, 2015.
- [113] K. Sugiura, M. Matoba, Y. Imae, and K. Imae, "Development of thermal insulation for residential fuel cells system-elucidation of the heat transfer mechanism in insulation," in *ECS Transactions*, 2015, pp. 191-197.
- [114] D. K. Benson and T. F. Potter, "Radiation-controlled dynamic vacuum insulation," US Patent 5433056, 1995.
- [115] D. K. Benson and T. F. Potter, "Compact vacuum insulation," US Patent 5175975, 1993.
- [116] L. Youcai, X. Sichuan, Y. Zhigang, and L. Youcai, "Experiment and simulation study on cold start of automotive PEMFC," in *Electric Information and Control Engineering (ICEICE), 2011 International Conference on*, 2011, pp. 2166-2170.
- [117] B. Lin, "Thermal control of fuel cell for improved cold start improved cold start," US Patent 7534511B2, 2009.
- [118] F. Jiang, C. Y. Wang, and K. S. Chen, "Current ramping: A strategy for rapid start-up of PEMFCs from subfreezing environment," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, pp. B342-B347, 2010.
- [119] EMR.website. (15-12). *Energetic Macroscopic Representation*. Available: <http://www.emrwebsite.org/energetic-macroscopic-representation.html>
- [120] L. Boulon, D. Hissel, A. Bouscayrol, and M.-C. Pera, "From Modeling to Control of a PEM Fuel Cell using Energetic Macroscopic Representation," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, pp. 1882-1891, 2010-06 2010.
- [121] L. Boulon, K. Agbossou, D. Hissel, P. Sicard, A. Bouscayrol, and M. C. Péra, "A macroscopic PEM fuel cell model including water phenomena for vehicle simulation," *Renewable Energy*, vol. 46, pp. 81-91, 2012/10/01.
- [122] S. Strahl, A. Husar, and J. Riera, "Experimental study of hydrogen purge effects on performance and efficiency of an open-cathode Proton Exchange Membrane fuel cell system," *Journal of Power Sources*, vol. 248, pp. 474-482, 2014/02/15.
- [123] H. Penas. (21-12). *Créer un plan d'expérience : méthode rapide et efficace (sans ANOVA)*. Available: <http://3dc.asso-web.com/actualite-12-creer-un-plan-d-experience-methode-rapide-et-efficace-sans-anova.html>

- [124] Assistance.Minitab.18. (2018, 02-05). *Diagrammes des effets pour la fonction Analyser un plan factoriel*. Available: <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>
- [125] A. Amamou, L. Boulon, and S.Kelouwani, "Comparison of self cold start strategies of automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cell," presented at the International Conference on Industrial Technology, Lyon, 2018.
- [126] Y. Luo and K. Jiao, "Cold start of proton exchange membrane fuel cell," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 64, pp. 29-61, 2018.
- [127] A. K. Al-Othman, N. A. Ahmed, F. S. Al-Fares, and M. E. AlSharidah, "Parameter Identification of PEM Fuel Cell Using Quantum-Based Optimization Method," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 40, pp. 2619-2628, September 01 2015.
- [128] J. M. Correa, F. A. Farret, L. N. Canha, and M. G. Simoes, "An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 51, pp. 1103-1112, 2004.
- [129] N. Bizon, "On tracking robustness in adaptive extremum seeking control of the fuel cell power plants," *Applied Energy*, vol. 87, pp. 3115-3130, 2010/10/01.
- [130] K. Ettihir, L. Boulon, and K. Agbossou. (2016, Energy management strategy for a fuel cell hybrid vehicle based on maximum efficiency and maximum power identification. *IET Electrical Systems in Transportation* 6(4), 261-268. Available: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/iet-est.2015.0023>
- [131] L. Jia, Z. Tan, M. Kang, and Z. Zhang, "Experimental investigation on dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cells at subzero temperatures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 11120-11127, 7/15/ 2014.
- [132] Z.-d. Zhong, H.-b. Huo, X.-j. Zhu, G.-y. Cao, and Y. Ren, "Adaptive maximum power point tracking control of fuel cell power plants," *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 259-269, 2008/01/21.
- [133] M. Seyedmahmoudian, A. Mohamadi, S. Ksv, A. Than Oo, and A. Stojcevski, *Comparative Study on Procedure and State of the Art of Conventional Maximum Power Point Tracking Techniques for Photovoltaic System* vol. 6, 2014.
- [134] D. Sera, T. Kerekes, R. Teodorescu, and F. Blaabjerg, *Improved MPPT Algorithms for Rapidly Changing Environmental Conditions*, 2006.
- [135] K. Ettihir, L. Boulon, M. Becherif, K. Agbossou, and H. S. Ramadan, "Online identification of semi-empirical model parameters for PEMFCs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 21165-21176, 12/12/ 2014.
- [136] K. Ettihir, M. Higueta Cano, L. Boulon, and K. Agbossou, "Design of an adaptive EMS for fuel cell vehicles," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 1481-1489, 2017/01/12.

- [137] J. Cheng and G. Zhang, "Parameter fitting of PEMFC models based on adaptive differential evolution," *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 62, pp. 189-198, 2014/11/01.
- [138] Z. Sun, N. Wang, Y. Bi, and D. Srinivasan, "Parameter identification of PEMFC model based on hybrid adaptive differential evolution algorithm," *Energy*, vol. 90, pp. 1334-1341, 2015/10/01.
- [139] R. Salim, M. Nabag, H. Noura, and A. Fardoun, "The parameter identification of the Nexa 1.2 kW PEMFC's model using particle swarm optimization," *Renewable Energy*, vol. 82, pp. 26-34, 2015/10/01.
- [140] C. Hähnel, V. Aul, and J. Horn, "Online identification of an electric PEMFC model for power control by NMPC," in *2015 20th International Conference on Methods and Models in Automation and Robotics (MMAR)*, 2015, pp. 133-138.
- [141] C. Restrepo, T. Konjedic, A. Garces, J. Calvente, and R. Giral, "Identification of a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell's Model Parameters by Means of an Evolution Strategy," *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, vol. 11, pp. 548-559, 2015.
- [142] A. Askarzadeh and A. Rezazadeh, "An Innovative Global Harmony Search Algorithm for Parameter Identification of a PEM Fuel Cell Model," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, pp. 3473-3480, 2012.
- [143] S. Kelouwani, K. Adegnon, K. Agbossou, and Y. Dube, "Online System Identification and Adaptive Control for PEM Fuel Cell Maximum Efficiency Tracking," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 27, pp. 580-592, 2012.
- [144] M. Kandidayeni, A. Macias, A. A. Amamou, L. Boulon, S. Kelouwani, and H. Chaoui, "Overview of Fuel Cell Parameters Estimation for Energy Management Purposes " *Journal of power sources*, vol. 380, pp. 92-104, 2018.
- [145] M. Kandidayeni, A. Macias, A. A. Amamou, L. Boulon, and S. Kelouwani, "Energy Management Based Comparative Analysis of Online Identification Algorithms in a Fuel Cell System.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018.
- [146] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and A. Redondo, "Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 22, pp. 359-375, 1988/03/01.
- [147] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley, and P. R. Roberge, "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 86, pp. 173-180, 2000/03/01.
- [148] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, and A. Rodrigues, "A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 61, pp. 183-188, 1996/07/01.
- [149] J. Kim, S. M. Lee, S. Srinivasan, and C. E. Chamberlin, "Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 2670-2674, August 1, 1995.


- [150] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained, Second Edition*, 2003.
- [151] G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lufrano, and A. Patti, "An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, pp. 1449-1455, 1999.
- [152] L. Boulon, D. Hissel, A. Bouscayrol, and M.-C. Marion-Péra, *From Modeling to Control of a PEM Fuel Cell Using Energetic Macroscopic Representation* vol. 57, 2010.
- [153] A. Saadi, M. Becherif, A. Aboubou, and M. Y. Ayad, "Comparison of proton exchange membrane fuel cell static models," *Renewable Energy*, vol. 56, pp. 64-71, 2013/08/01.
- [154] L. Pisani, G. Murgia, M. Valentini, and B. D'Aguanno, "A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 108, pp. 192-203, 2002/06/01.
- [155] N. Marx, D. C. T. Cárdenas, L. Boulon, F. Gustin, and D. Hissel, "Degraded mode operation of multi-stack fuel cell systems," *IET Electrical Systems in Transportation*, vol. 6, pp. 3-11, 2016.
- [156] P. Stephen, "Recursive parameter identification for estimating and displaying maneuvering vessel path," Naval Postgraduate School, Monterey, California, 2003.
- [157] L. Ma and X. Liu, "Recursive maximum likelihood method for the identification of Hammerstein ARMAX system," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 40, pp. 6523-6535, 2016/07/01.
- [158] K. J. Hunt, "A survey of recursive identification algorithms," *SAGE journal*, 1986.
- [159] P. Navrátil and V. Bobál, "Recursive identification algorithms library," in *Proceedings 17th International Conference on Process Control*, 2009, pp. 516-523.
- [160] L. Cao and H. Schwartz, "A directional forgetting algorithm based on the decomposition of the information matrix," *Automatica*, vol. 36, pp. 1725-1731, 11// 2000.
- [161] G. J. Bierman, "Measurement updating using the U-D factorization," in *1975 IEEE Conference on Decision and Control including the 14th Symposium on Adaptive Processes*, 1975, pp. 337-346.
- [162] R. K. Ahluwalia and X. Wang, " Buildup of nitrogen in direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 63-71, 2007/09/19.
- [163] A. Amamou, M. Kandidayeni, L. Boulon, and S. Kelouwani, " Real time adaptive efficient cold start strategy for proton exchange membrane fuel cells," *Applied Energy*, vol. 216, pp. 21-30, 2018/04/15.
- [164] L. BOULON, Thèse, "Modélisation multiphysique des éléments de stockage et de conversion d'énergie pour les véhicules électriques hybrides. Approche systémique pour la gestion d'énergie.," Université des Sciences et Technologies de Lille, 2009.
- [165] J. P. Hautier and J. Faucher, "Le graphe informationnel causal, Bulletin de l'Union des Physiciens," Juin 1996.

- [166] A. BOUSCAYROL, Rapport de synthèse, "Formalismes de représentation et de commande des systèmes électromécaniques multimachines multiconvertisseurs," 2003.

Annexe B : Communication et publications

Articles de revue publiés :

1. Journal : IEEE Access – Article de Revue Bibliographique [10]



Received July 13, 2016, accepted July 25, 2016, date of publication August 2, 2016, date of current version September 28, 2016.
 Digital Object Identifier 10.1109/ACCESS.2016.2597058

A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells

ALI AKREM AMAMOU^{1,2}, SOUSSO KELOUWANI¹, LOIC BOULON^{1,2}, AND KODJO AGBOSSOU^{1,2}

¹Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada
²Groupe de Recherche en Électronique Industrielle, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada
 Corresponding author: A. Amamou (ali.amamou@uqtr.ca)

This work was supported in part by the Bureau de l'efficacité et de l'innovation énergétique, Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec and in part by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

ABSTRACT Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) can be a significant eco-friendly alternative power source for vehicles. However, under subfreezing conditions, cell degradation and irreversible performance decay can occur because of ice formation and repetitive thaw/freeze cycles. These problems have limited the further commercialization of PEMFC in cold weather countries. Thus, many improvements have been made to repair the freeze protection and rapid cold startup problems in PEMFC vehicles. In this paper, a comprehensive review dedicated to engineers of the recent research progress on the PEMFC cold start problems is presented. Systems and methods for fuel cell shutdown are summarized and classified into two categories: purge solution and material to avoid freezing. Regarding the system and solutions for PEMFC cold startup, different heating solutions are classified into two main groups depending on their heating sources and categorized as internal and external heating methods. This paper concludes with a detailed review of cold startup strategies based on an exhaustive survey of journal papers and patents.

INDEX TERMS Cold start strategies, heating solutions, hybrid and electric vehicles, PEMFC, purge.

I. INTRODUCTION

Energy demand is growing dramatically, a very critical problem due to the related pollution, the depletion of fossil resources and the high cost [1]. More and more studies are focusing on finding alternative renewable energies. Hydrogen is, therefore, one of the most important substitutes for gas, and fuel cells are considered a promising solution [2].

A fuel cell is a device that converts hydrogen into electricity through an electrochemical reaction. The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a type of fuel cell developed essentially for transportation and residential power generation [3], [4]. The PEMFC operation is based on an electrocatalytic reaction with the hydrogen oxidation at the anode and the oxygen reduction at the cathode [2]. A PEMFC has the advantages of high efficiency, high power density, quick response, low/zero local emission levels and low operating temperature (50-100 °C) [5]. Various phenomena occurring during fuel cell operation, including electrochemical reactions, electronic /ionic transport, and heat/mass transfer, govern the operation of the fuel cell. PEMFCs have passed the test or demonstration phase and have reached the commercialization stage due to an impressive worldwide research effort. However, further scientific improvements are needed to overcome barriers related to durability, cost and cold startup to enable fuel cell commercialization. Breakthroughs in material development, performance improvement, and development of new strategies, analytical models and experimental tools are particularly important for the current fuel cell evolution [6]. The cold startup is of critical importance for optimal PEMFC performance and durability. The water produced at the cathode through the electrochemical reaction could freeze and lead to ice formation under subfreezing temperatures [5]. The ice that is formed can reduce the performance, damage the cell components, block the gas passage, coat the catalyst and lead to cold start failure [7].

A detailed understanding of the cold start mechanisms and developing related operative solutions are the main interest of many studies [8]. Different works focusing on cold startup of the fuel cell aim to satisfy the specific targets for cold start performance set by several countries and regions. For example, in the United States, the latest target was set by

VOLUME 4, 2016

2169-3536 © 2016 IEEE. Translations and content mining are permitted for academic research only.
 Personal use is also permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission.
 See http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/index.html for more information.

4989

the Department of Energy (DOE) in 2012, which in 2020, requires a rapid startup of a fuel cell vehicle to 50 % rated power soaked at -20°C in less than 30 s with less than 5 MJ of energy. The DOE also requires unassisted successful start up from -30°C [9]. There are worldwide technical targets for the next few years. The European Union aims to achieve the lowest cold start at -25°C and to maintain a good proton conductivity at low temperatures (over 10 mS cm^{-1} at -20°C) [10]. General Motors Corporation also has a target of achieving unassisted startup from -40°C [10]. The plan of the Japanese government has shifted from "strategic development" to "commercialization promotion" [10]. For example, Toyota commercialized one of the first hydrogen fuel cell vehicles (the Toyota MIRAI) in 2015, and one of the large technical issues addressed by Toyota over several years is the cold start from -30°C . Toyota announced that it had become possible to start up the FCHV at temperatures down to -30°C and has announced royalty-free use of approximately 5680 fuel cell related patents until the end of 2020, including critical technologies developed for the new Toyota MIRAI.

The recent literature contains several review papers on cold startup PEMFC. Wan *et al.* [11] published an extensive review on the cold start of PEMFCs, but its main focus was on the state and phase changes of water in the PEMFCs, the impacts of water freezing on PEMFCs and modeling and experimental work on the cold start of PEMFCs. Meng and Ruan [12] also presented a comprehensive review of the experimental and numerical research on PEMFC cold start phenomena. Pesaran *et al.* [13] published an important report concerning PEMFC freeze and rapid startup investigation as part of NREL's 2005 Hydrogen, Fuel Cell and Infrastructure Technologies (HFCIT) Annual Operating Plan with the U.S. Department of Energy (DOE). This report categorized more than 100 patents related to PEMFC cold startup and investigated the problem of rapid startup from subfreezing temperatures and solutions that could address them.

All of these reviews have presented the experimental and numerical research on cold start of PEMFC and focused on identifying the main parameters that influence the cold start performance, but no comprehensive review has classified and compared the different heating solutions, purge solution and cold startup strategies. Over the last few years, in an effort to enhance the cold startup of PEMFC systems for automobile applications, significant progress has been made in the development of a purge solution, the generation of alternate materials less susceptible to freeze damage and the improvement of heat generation and management systems. In addition, various strategies for cold start problems have been developed and reported through a considerable number of papers and patents. Consequently, there is a need for a detailed review regrouping and comparing the different heating solutions (internal and external), the several solutions for shutdown processes (purge, material to avoid freezing) and the main cold startup strategies.

The purpose of this review is therefore to summarize the studies conducted by academic and industrial researchers on the cold startup of PEMFC, but the review does not include modeling work because a discussion of modeling work was recently presented by Wan *et al.* [11]. First, a description of cold start problems of PEMFC is provided for a clear understanding of what happens to fuel cells during these processes. Second, systems and methods for fuel cell shutdown are summarized and investigated. Third, systems and methods for fuel cell startup are discussed in detail. The paper concludes with a detailed review of cold startup strategies, based on an exhaustive survey of journal papers and patents.

II. ENGINEERING PERSPECTIVES OF COLD START PROBLEMS OF PEMFCs

The residual water in the PEMFC at subzero temperatures prevents cold startup and causes irreversible degradation of the PEMFC [14], [15]. When the fuel cell is subjected to subfreezing temperatures for a long time, the residual water in the stack can freeze, leading to irreversible performance decay and hence to mechanical damage of the cell components, even causing physical breakdown [16]. The repeated freeze/thaw cycles will cause damage to the structure and performance of the cell components [16], [17].

Many researchers have studied the freezing mechanism and cold start performance and found that subfreezing temperatures cause a reduction in the oxidation cathode reduction (OCR) value and the fuel cell maximum power (approximately 2.4% of the maximum power loss is observed after 3000 cycles) [18]. The gas diffusion layer (GDL), the catalyst layer (CL) and the electrolyte membrane were also shown to suffer the most damage [14], [19]. Therefore, the electrolyte membrane is one of the most important elements in PEMFCs because this membrane directly affects the fuel cell performance. When water freezes inside the membrane, it damages the membrane electrode assembly (MEA). The water volume inside the cell expands by 9% due to the difference between water and ice densities (0.9998 and $0.9168\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively) [20]. Moreover, the repetitive cycles of freezing and melting of water on the surface of the membrane delaminate the catalyst layers of the membrane and of the gas diffusion layer [20], [21]. Cracks in the membrane cause gas crossover and, in turn, lead to an uncontrolled reaction between oxygen and hydrogen with subsequent pinhole formation, reducing the life of the cell and ruining the membrane [21].

The research reported in [22] and [23] associated the ice formation on the membrane surface with its initial water content and thickness. The authors concluded that the higher the initial water content is and the thicker the membrane is, the thicker the developing ice layer will be. Furthermore, Schmittinger and Vahidi [16] and Park *et al.* [24] carried out many tests showing that the cracking of fully hydrated membranes and performance decrease (approximately 0.4 mV/cycle of degradation at 1 A/cm^2) was observed after several freeze/thaw cycles (from -30°C to

20 °C/70 °C). Therefore, the lower the hydration state of the membrane is after shutdown, the less serious the cracks will be [16]. Mukundan *et al.* [25] observed that the lower the water content is, the higher the conductivity of a Nafion membrane is for temperatures below 0 °C. Tajiri *et al.* [26] tested isothermal cold startup at −31 °C, and they showed that the membrane is a critical component for improving the cell performance during isothermal startup.

To investigate the impacts of ice on the GDL and CL, many researchers [27]–[30] have studied freezing that depends on temperature and on the GDL. The results indicate that the water content during operation and after shutdown was frozen at the interface of CL and GDL at −10 °C and in the CL at −20 °C [30]. Moreover, Fuller and Wheeler [31] showed that most of the residual water was in the GDL and the gas channel, not on the CL. Oszcipok *et al.* [32] and Hou *et al.* [33] drew the conclusion through statistical analyses of the experimental results that residual water at −5 °C froze in the GDL instead of reaching the flow field and hindered the transport of the reactant gases but did not affect the electrochemical active surface area. Ice formation mainly affects the cathode layer pores and could hinder the O₂ transport, which increases the electrical resistance of the cell [29], [34]. Therefore, the fuel cell reaction is limited or even inhibited due to severe voltage drops [14]. Additionally, bipolar and flow channels are blocked by ice, which causes startup failure and electrode deterioration due to localized fuel starvation [11]. Consequently, it is very important to prevent water freezing in the flow channels, and research on this topic should be performed. Hou *et al.* [35] studied the effect of repeated cold start failure and showed that significant performance degradation was detected due to the change of the reactive region from the membrane/CL region to the CL/GDL region as blockages developed.

All research reported in [36]–[38] presents a summary of critical parameters for the cold startup of fuel cells, and some conclusions are summarized in Table 1. In this context, many studies showed that purging residual liquid water at shutdown is the key to a successful cold start. Other studies focused on finding heating solutions at startup to raise the stack temperature above the freezing point of water and prevent ice blockage from occurring. On the one hand, the different studies aim to obtain a successful cold start and avoid performance degradation. On the other hand, they attempt to satisfy the specific targets for cold startup time and energy requirement.

III. SYSTEMS AND SOLUTIONS FOR FUEL CELL SHUTDOWN

In this section, the different systems and solutions for fuel cell shutdown will be investigated. The present systems and methods aim to avoid water freezing during shutdown and particularly, to improve the ability of a fuel cell to start following exposure to freezing conditions. First, the different purge solutions will be presented and are divided into three main methods: “Dried or humidified purge gas”, “Purge with

TABLE 1. Summary of model results and critical parameters for the cold start [36].

Parameter	Importance	Comment
anode inlet reactant gas temperature	Moderate	Heating the inlet gas (especially anode side) reduces the startup time
Cathode inlet reactant gas temperature	Low	
Coolant inlet temperature	Critical	Coolant inlet temperature > 0 °C is strongly recommended. Supplying coolant below 0 °C may retard the stack startup, and static coolant without flow is preferred to this.
Initial ice (residual water)	Critical	Frozen residual water increases the start-up time as well as the required energy for the startup.
Operating current density	Critical	An optimum range of operating current densities exists for the cold start
Heat loss to the ambient (stack insulation)	Low	Stack must be insulated to minimize the heat loss to ambient
Number of cells	Moderate	Number of cell must be above threshold value for accurate simulation of full size stack.
End plate Specific heat/density	Moderate	Lower specific heat is better for the cold start
Thermal conductivity	Moderate	End plate should provide thermal insulation. Thermal conductivity > 10 Wm ⁻¹ K ⁻¹ has negligible effect on start-up time.
Thickness	Moderate	Lower thickness for the end plate is recommended. Thickness higher than the threshold value has no effect on the startup time and energy required.
Bipolar plate	Critical	Lower thermal mass for the bipolar plate is strongly recommended
Specific heat/density	Low	Material with thermal conductivity > 10 Wm ⁻¹ K ⁻¹ is recommended
Thermal Conductivity		
Diffusion media		
Specific heat/density	Moderate	Lower thermal mass for the DM is recommended
Thermal Conductivity	Moderate ^b	Higher thermal conducting DM is recommended

compressor air or air blowing” and “Vacuum dried purge”. Second, solutions to avoid freezing at shutdown by using alternate materials less susceptible to freeze damage will be presented.

A. PURGE SOLUTION

Based on reviews of the cold start PEMFC literature, it is clear that purging residual water that remains in the fuel cell system at shutdown is the key to a successful cold start. This purging is performed to reduce ice formation that can cause system damage within the stack and to improve the ability to restart the fuel cell from freezing temperatures [39]. For a successful cold start, the amount of the liquid water must be minimized at system shutdown [40]. All of the purge solutions are effective to minimize the majority of the liquid water, but they do not have the same effectiveness in removing the residual water after the purge. The residual water will freeze at subzero

temperatures, which hinders the smooth supply of reactant gas [13], [41].

Several researchers have suggested effective purge methods. The research reported in [42]–[44] proposed to purge the anode side and/or cathode side reactant gas flow channels using compressor air or an air blowing process. The standard purge method of air blowing is not consistently effective because the difference in the water concentration between the CL and the channel is too small to transport water to the channel in a limited time [18].

Using the method proposed in [41], [42], and [45]–[50], water is purged from the passages by flowing a dried or humidified reactant stream through at least a portion of the fuel cell stack prior to shutting down the power generating system. The dried reactant may be, for example, an inert liquid or gas (such as nitrogen) or one of the reactant streams [46]. Referring to this method, a dried reactant generates a large amount of heat, which significantly increases the amount of residual water evaporation in the GDL and CL [18]. The water carrying capacity of a gas is increased by decreasing the gas pressure [46]. In other embodiments, drying may be accomplished by operation of the fuel cell in such a way as to create a drying condition that causes a net outflux of water from the stack [51], [52]. Tajiri *et al.* [49] presented a novel experimental procedure to achieve excellent water removal performance of a dry purge gas using the high frequency resistance (HFR) of the cell as an indicator of membrane water content and hence of purge effectiveness. Tajiri *et al.* [49] compared purge gas flow rate and relative humidity of two purge gases, helium (He) and nitrogen (N₂), at different temperatures and found that a helium gas purge has better performance due to its higher water diffusivity, particularly for shorter purge durations and lower purge temperatures. In another study, Tajiri *et al.* [50] developed an equilibrium purge solution in which the fuel cell is purged with partially humidified gas for a long period of time (typically 3 h or more) to remove all of the liquid water in the PEMFC and to equilibrate the ionomer in the CL and the PEM with the purge gas relative humidity. Whereas the equilibrium purge is useful to evacuate most of the water on the CL and the membrane electrolyte, a practical gas purge for FCVs requires a much shorter duration, preferably less than 60 s, and high efficiency [49]. Tajiri *et al.* [50] performed a comparison between cold start after equilibrium purge solution using partially humidified purge gas and after the dry gas purge solution. They concluded that the equilibrium purge cold start has 0.5 and 0.3 mg cm⁻² larger amounts of product water than the dry purge cold start for -20 and -30 °C, respectively [50].

All studies reported in [44], [53], and [54] recommend evaporating water out of the fuel cell using a sudden pressure reduction, called vacuum drying, before storing the fuel cell under freezing conditions. The vacuum drying is the removal of liquid from a component at reduced air pressure so that it dries at a lower temperature than would be required at full pressure [44]. However, this method has

limited use in the fuel cells composed of porous water transport plates because, in this case, there is a too much water to be purged by slow evaporation into the vacuum stream [54]. The intensity of the applied vacuum depends on the fuel cell temperature. A lower vacuum can be applied at higher temperatures than at lower temperatures to affect the same amount of dehydration. Preferably, evacuation will occur just after the deactivation of the fuel cell while it is still warm [54]. Tang *et al.* [44] compared the latter method to purging using dry N₂, and experimental results have demonstrated that the vacuum drying method may provide faster and more thorough water removal than N₂ purging. Table 2 summarizes a comparison between the different purge solutions presented above.

TABLE 2. Comparison between different purge solutions.

	Compressor air / air blowing	Vacuum dried
Dried / humidified purge gas	The dried / humidified purge gas method may provide lower and more thorough water removal than methods using compressor air or an air blowing process	The vacuum drying method may provide faster and more thorough water removal than a dried/humidified purge gas method [44]
Compressor air / air blowing		Using the vacuum drying method, most of the water on the catalyst layer and the membrane electrolyte was evacuated in comparison with the normal gas blowing purge method [44]

For automotive applications, purge duration is very important because additional energy is consumed during the purge process, and it must be controlled to avoid total membrane dehydration [13], [41], [42]. Moreover, the flow rate of purge gas, time of purge start and fuel cell temperature are important factors for a successful purge. Therefore, an effective purge strategy is necessary [18]. Two purge strategies were investigated by St-Pierre *et al.* [45]. When the first strategy, namely, dry gas purge, is used immediately after the shutdown of the fuel cell, the cell performance decreases continuously at high current densities, but no significant decrease in the cell performance was observed when the second strategy, namely, dry gas purge after the fuel cell cooled down, was used. Several researchers [45], [46] have found that purging only the cathode yields satisfactory results and contributes to fuel efficiency. Some researchers [45], [55]–[57] observed ice formation on the stack during purging time by employing silver screen GDLs or microholes. Water was shown to evaporate first in the channels, followed by the gas diffusion layers and finally the membrane when dry gas flows through the fuel cell. As a result, the stack resistance, due mostly to the membrane resistance, increases slightly due to the water evaporation in channels and GDL and more rapidly as

water is evacuated from membrane. The membrane resistance increases critically if the purge is too long, which limits the current drawn during cold startup and thus the amount of heat generated. In the same study, experimental results showed that the ideal purge duration is in the range of 90–120 s, which will reduce the water content to the needed level before a cold startup [55]–[57]. In another study, the purge duration was generally limited to 2 min in fuel cell vehicles [58], [59]. Roberts *et al.* [46] focused on the effect of stack temperature on purge performance and found that the fuel cell temperature must be greater than the freezing temperature of water and preferably at least approximately 20 °C below the normal stack operating temperature, more preferably in the range of approximately 15 °C to 30 °C. Sinha and Wang [60] modeled the specific effects of the gas purge to better understand the water removal processes during the gas purge. The model considers water transport in the GDL and predicts the energy requirements as well as the drying times of the GDL. The model can successfully predict that an efficient water removal is favored by a low gas relative humidity, high gas flow rates and high cell temperature.

B. MATERIAL TO AVOID FREEZING

The patent literature is richer and includes solutions to avoid freezing at shutdown by using alternate materials less susceptible to freeze damage (for example, coolants that do not freeze at subfreezing temperatures). Some researchers proposed a PEMFC cooling system with a low freezing temperature, non-electrically conductive heat transfer fluid to replace pure water as a coolant [61]. A pure glycol and deionized water coolant mixture may be used as a coolant to obtain suitable antifreeze protection [62], [63]. Usually, the additive package contains an organic corrosion inhibitor and a polymeric ion suppressant to avoid the corrosion process on the bipolar plates [62]. There are other coolant compositions such as mixtures of 1,3-propanediol or mixtures of 1,3-propanediol with alkene glycols and/or derivatives [64]. To improve the PEMFC performance at subfreezing temperature, it is recommended to separate stack and radiator coolant loops that are thermally coupled with a heat exchanger [61].

To avoid the freezing problem, Converse and Mueller [65] used a heat exchanger arranged in a fluid communication component. The heat exchanger has a cooling rate greater than the component cooling rate. With this solution, water vapor will condense and freeze in the heat exchanger rather than in the component, avoiding malfunction of the fuel cell component during freezing temperatures [65]. Ko *et al.* [66], [67] proposed a dual-function microporous layer (MPL) to provide additional volume for ice storage during cold start operations, which improves the cold start capability of PEMFC. A freeze-tolerant fuel cell system that is based on separating the coolant loop from the membrane through the use of gaskets interposed between the collector cell plates was developed by Barbir *et al.* [68]. The freeze-tolerant system also requires flowing a coolant fluid other than

pure water having a sufficiently low freezing point through the coolant loop [68].

IV. SYSTEM AND SOLUTIONS FOR FUEL CELL STARTUP

In this section, the different rapid heating solutions will be investigated. Rapid heatup can raise the stack temperature above the freezing point of water and prevent ice blockage from occurring [13]. Many studies suggested different heating solutions that can be divided into two main methods: “external heating” that uses heat generated from an external heating source and delivers it into the stack through a heat transfer medium and “internal heating” that uses heat generated within the stack [13].

A. EXTERNAL HEATING

The external heating solutions are grouped into three categories according to the heat source used. The first group uses a heater to heat up the stack, the second group uses battery energy, and the third category uses a catalytic burner to increase the stack temperature.

In the first category, several researchers [69]–[73] used a heater for instantaneously heating water in the fuel cell system upon startup. In subfreezing temperatures, a thermal management system is adapted to deliver a liquid heat exchange fluid or the coolant water, which passes through the channels in the cell and as a result, raises the cell temperature. Wheat *et al.* [74] also employed a startup heater coupled to a blower that provides air to warm the fuel cell stack and the water supply. The heater can be powered by the fuel cell or the battery. In other studies, hot air could be obtained by adiabatic compression at an air supply portion of the cell, and the hot air is divisionally supplied into a warmup box through a warmup valve [75].

Within the second category, some patents use additional current delivered by a battery that can be connected to the fuel to force the weak cells in the stack to a negative cell voltage. Heat is thus produced as a consequence of polarization within the cell. As the weak cells heat up, they quickly approach the typical performance of the good cells [76], [77]. In another study [78], the cold start procedure is accomplished through heating the fuel cell by applying a voltage of approximately 2.4 V between the electrodes to perform electrolysis of water in the fuel cell. The over-potential excluding the part used for electrolysis, which is approximately 1.2 V, is converted to heat and can be used for melting ice [78]. The method, according to Korytnikov and Novak [79], consists of connecting the fuel cell to a battery into an external electric circuit and maintaining a fuel cell voltage between the cathode and the anode at a value of below approximately −0.4 V to prevent the electrolysis of water and an attendant generation of oxygen at the anode. The hydrogen ions pass from the anode through the proton exchange membrane to the cathode, and the electrons are conducted through the external electrical circuit to the cathode to drive the exothermic reaction.

As another external heating method, a pressurized fuel such as hydrogen is used to produce a catalytic oxidation

reaction at a catalytic burner, which will produce heated gas that will exchange heat with the fuel cell components [80]–[82]. Johnson and Kanouff [83] developed a high-efficiency, compact catalytic burner that uses the catalytic oxidation of hydrogen to provide heat to a hydrogen storage system. As one can see from above, there are different external heating solutions to warm up the stack, but each method has its drawbacks. Table 3 shows the advantages and drawbacks for different external heating solutions.

TABLE 3. Advantages and drawbacks of different external heating solutions.

	Heater/Hot Air Blowing	Battery	Catalytic Burner
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> -Effective in terms of quantity of heat supplied quickly to heat the stack [13] -Waste heat can be used to warm the passenger compartment 	<ul style="list-style-type: none"> -The stack is always coupled to a battery in hybrid vehicles, which avoids using other external heating devices 	<ul style="list-style-type: none"> -Generation of a large amount of high-quality heat, relatively rapidly [13] -Waste heat can be used to warm the passenger compartment [13]
Drawbacks	<ul style="list-style-type: none"> -Non-uniformity of temperature in the stack -Long time to heat the core of the fuel cell -Lower the energy efficiency -Adds weight, volume and additional cost to the fuel cell system [13] 	<ul style="list-style-type: none"> -The additional current delivered by a battery to the fuel cell may accelerate its degradation -Non-uniformity of temperature in the stack -Long time to heat the core of the fuel cell -Lower the energy efficiency 	<ul style="list-style-type: none"> -Decrease in fuel economy -Requirement for the hydrogen/air burners that adds weight, volume and additional cost to the fuel cell system [13]

B. INTERNAL HEATING

The heating methods relying on external heating sources can be effective in subfreezing conditions and fulfill the cold start targets. However, the addition of other heating devices increases the volume, weight, and cost of the fuel cell system and also lowers the energy efficiency, which is a drawback [84], [85]. Therefore, several researchers developed a self-startup solution of PEMFC from subzero temperatures by using heat generated within the stack.

Before listing the different internal heating solutions, it is important to recall the internal behavior of PEMFC at low temperatures. During the cold startup, water produced from an oxygen reduction reaction (ORR) is removed from the cathode CL via absorption into the ionomeric membrane and vapor-phase transport, followed by desublimation in the gas diffusion layer and channels [86]. The remaining water forms ice in the cathode CL [86].

A rising cell temperature favors the ORR kinetics and accelerates water removal from the cathode CL because both vapor phase diffusion and water transport properties in the membrane depend strongly on temperature [86]. The fate of

a cold startup is eventually determined by the competition between ice formation in the cathode CL and heat generation [87], [88]. A successful start requires the cell to warm up to the freezing point while at the same time keeping ice formation in the cathode CL below the plugging or shutdown threshold [86]. Intricate interactions between heat generation and ice formation occurring in practical cold start processes have been elaborated by Jiang *et al.* [87]. Jiao *et al.* [89] focused on the cold start characteristics of a PEMFC through the simultaneous measurement of current and temperature distributions. Self-startup solutions usually require two steps: (1) improved water removal approaches to reduce water accumulation, thus lowering ice formation in the cathode CL and (2) quick heat generation methods to raise the cell temperature. The different solutions to minimize residual water in the stack prior to cold startup have been presented previously. In this section, the different internal heating solutions will be presented.

The internal heating solutions are grouped into three categories. The first group controls current density (potentiostatic startup) or cell voltage (galvanostatic startup) to heat up the stack. The second group, called reactant starvation, has an effect on stoichiometry and current density, and the third category uses a mixture of O/H, methanol or ethanol to increase the stack temperature.

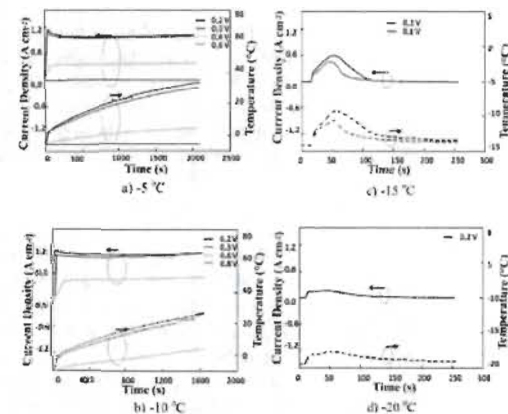


FIGURE 1. Effects of cell voltage and startup temperature on the rapid cold start [5].

In the first category, several researchers have demonstrated that it is possible to start the PEMFC at a subfreezing temperature without any assisting solution. Jiang and Wang [86] proposed a potentiostatic startup method, which resulted in a drastic increase in current density of the cell at subfreezing temperatures and thus a greater heat generation and a faster cell warmup. Lin *et al.* [5] also used a potentiostatic startup method and integrated the printed circuit board (PCB) technology to study the current density distributions of the PEMFC. The cell can be rapidly cold-started in 10 s from

-5°C and 55 s from -10°C under 0.2 V operating conditions, but the cell failed at -15°C and -20°C [89], [90]. Fig. 1 and Table 4 show the effects of cell voltage and startup temperature on the rapid cold start. From Fig. 1 and Table 4, it is concluded that increasing the initial load and the startup temperature could help to lower the cold start time and achieve rapid warmup of the PEMFC [5]. It was shown also that cell voltage decreases 6.0% at the current density of 1.4 A cm^{-2} after the successful cold starts of -10°C , but it decreases 11.4% after the failed cold starts of -15°C . Further, the degradation becomes obvious after the failed cold starts of -20°C at 1.2 A cm^{-2} with the voltage decreases of 15.2%. It was concluded that the PEMFC performance decayed after failed cold starts. Lin *et al.* [5] optimized the rapid cold start from -20°C by coordination of the hot reactant gas and the waste heat generation of the PEMFC. A galvanostatic startup method using PCB technology was proposed, and they found that the ability to start the PEMFC was strong at -3 and -5°C with any degradation, but weak at -7 and -10°C , and the PEMFC degrades a significant amount after a failed cold start at a low temperature such as -10°C [91]. Yan *et al.* [29] found that the PEMFC can be self-started at -5°C if the cell is correctly purged and insulated and that there was no damage while starting up at -10°C with a current step of $0\text{--}100\text{ mA cm}^{-2}$, but the cell failed to start with a current step of $0\text{--}220\text{ mA cm}^{-2}$, with resulting general cell damage [92]. Guo *et al.* [93] studied cold start with an anode catalytic reaction for different current densities and indicated that the cold start must be moderate because a low current density slows down the startup process, and a high current density lowers the assisted heating effect. For a faster and a more robust self-start, Ahluwalia and Wang [7] and Silva *et al.* [94] suggested operating the stack near short circuit conditions, which optimize hydrogen consumption and increase the production of waste heat. Toyota also used this solution, which consists of short-circuiting the cell to convert the hydrogen energy exclusively into waste heat. Although this method is effective to warm up the PEMFC, short-circuiting the stack can be very dangerous and may cause severe damage to cell components. Additionally, no electricity is available for the vehicle [95]. Many studies suggested other methods for starting up the PEMFC including supplying power from the fuel cell to an external load and then increasing the power drawn and the flow rate of the reactant streams while the stack warms up [5], [42], [46], [96]. Sun *et al.* [96] found that the heating effects due to the catalytic reaction are generally on the same level (on the level of approximately 0.1°C/s).

The second internal heating method was used by Roberts *et al.* [84] and Colbow *et al.* [97]: reactant starvation, which generates more heat by either decreasing the stoichiometry at constant current [97] or increasing the current density at constant stoichiometry [84], [97]. Reactant starvation at an electrode results in an increased overvoltage at that portion, which increases the internal heat that is generated [84]. If the current density is doubled, there is an

TABLE 4. Cold start time at different temperatures [5].

Start-up temperature/voltage	0.2 V	0.3 V	0.6 V	0.8 V
-3°C	10 s	15 s	150 s	Failed
-5°C	10 s	15 s	690 s	
-10°C	55 s	100 s	1095 s	
-15°C	Failed	Failed		
-20°C	Failed			

approximate doubling of the heating rate [84], [97]. This method is particularly suitable for starting up a PEMFC from subzero temperatures. In addition, this method allows for the provision of some electrical power output from the fuel cell during startup [84]. Another starting method, disclosed in a Japanese Patent [98], consists of reducing the pressure applied to a fuel cell to increase the contact resistance between components in the main body of the stack.

Another interesting internal heating method used by Fuller and Wheeler [31] and Wheeler and Bonville [99] consisted of introducing a dilute mixture of oxygen (O_2) with a small amount of fuel such as hydrogen distributed through the process oxidant flow channel on the cathode side of a fuel cell. The mixture reacted on a catalyst in the air inlet manifold to produce heat, thereby raising the fuel cell temperature from below freezing to a suitable operating temperature [99]. In other studies, oxygen was introduced into the hydrogen-rich anode feed stream and/or hydrogen into the oxygen-rich cathode feed stream to heat the MEA locally at the anode and cathode by the exothermal catalytic reaction between hydrogen and oxygen [93], [100], [101]. In the same context, Hishinuma *et al.* [102] used dry bottled gases to supply hydrogen as a fuel and a 79% N_2 -21% O_2 synthetic mixture as an oxidizer. Thompson and Fuss [42] showed that dry reactants would preferably be provided at a higher stoichiometry with air (air bleed) or O_2 up to 25% supplied with the anode reactant, resulting in an exothermic reaction with hydrogen in the presence of the Pt-coated MEA. Thompson and Fuss [42] showed that it is better if the reaction occurs under low pressure conditions because the high flow rate combined with low pressure creates maximum gas velocities through the fuel stack, which improves removal of incident water and thus prevents the freezing of the product or present water. The research reported in [103]–[105] used methanol or ethanol as a reactant by feeding it into the coolant passages during shutdown. At startup, a certain amount of air is fed through the cathode reactant flow field so that the alcohol diffused into the cathode compartment is oxidized, which produces heat and thus increases the fuel cell temperature above freezing to a convenient operating temperature. This approach also has the advantage of creating localized starvation [105]. Yan *et al.* [29] reported many tests to investigate the effects of gas purging, ambient temperature, air stoichiometry, insulation, and feed gas temperature on PEMFC startup. The results of these tests are shown in table 5.

As shown, there are different internal heating solutions to warm up the stack, but each method has its drawbacks.

TABLE 5. Cold startup cases [29].

Ambient Temperature (°C)	N ₂ Purge	Insulate	Feed Gas Preheated	Air Stoichiometry	Result
-5	No	No	No (RT)	2	Failure
-5	Yes	No	No (RT)	2	Failure
-5	Yes	Yes	No (RT)	2	Success
-10	Yes	Yes	No (RT)	2	Failure
-10	Yes	Yes	No (RT)	4	Success
-15	Yes	Yes	No (RT)	4	Failure
-5	Yes	No	Yes (60 °C)	2	Success
-10	Yes	No	Yes (60 °C)	2	Failure
-10	Yes	No	Yes (80 °C)	2	Success

A 25 cm² fuel cell, H₂ stoichiometry = 1.2, all of the feed gases were dry, current density stepped from 0 to 100 mA/cm² for startup.

Table 6 shows the advantages and drawbacks for different internal heating solutions.

C. WARMING MECHANISMS

Several heating mechanisms such as heating the bipolar plates or end plates by placing external heaters at the plate locations [106], heating the MEA locally by catalytic reaction [31], [79], [100] or passing heated fluid to heat the stack [107], [108] were investigated by some researchers. Khandelwal *et al.* [36] found that adding an external heat source to the bipolar plates can be effective but more complex to implement than directly heating the end plates. Anode side heating within the end plate is more effective to achieve a uniform heating profile. Heating the MEA with catalytic heating is also effective but can result in structural damage in the MEA [36]. Pre-heating the inlet reactant gas, especially on the anode side, reduces the startup time by 20-30% and thus improves the stack cold start capability [36]. Passing heated coolant can effectively achieve rapid cold startup, even at lower current density operation [36].

Khandelwal *et al.* [36] indicate that the appropriate heat source is determined by the startup time target and the stack thermal mass. The effectiveness of these various warming mechanisms on the startup time is summarized in Table 7 and Table 8. The last column in Table 7 represents the ratio of the percentage decrease in the startup time and the total heat supplied to the stack [36].

D. CONTROL AND SENSING

At subfreezing temperatures, it is important to detect water freezing to heat up the stack and avoid difficulty and failure of cold startup. Fujita *et al.* [61], [109] used a controller that detects the absence/presence of the freeze in some critical components of the fuel cell system. When a detected pressure increases and a detected temperature is below a

TABLE 6. Advantages and drawbacks of different internal heating solutions.

	Current density / cell voltage	Reactant starvation	Mixture of O/H, methanol or ethanol
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> - Uniformity of temperature in the stack - Effective in terms of quantity of heat supplied quickly to heat the core of the fuel cell - Increases energy efficiency - Avoid using other external heating devices 	<ul style="list-style-type: none"> - Uniformity of temperature in the stack - Effective in terms of quantity of heat supplied quickly to heat the core of the fuel cell - Increases energy efficiency - Avoid using other external heating devices 	<ul style="list-style-type: none"> - Uniformity of temperature in the stack - Effective in terms of quantity of heat supplied quickly to heat the core of the fuel cell - Advantages of using combustion heat include the generation of a large amount of high-quality heat, relatively rapidly [13]
Drawbacks	<ul style="list-style-type: none"> - Starting directly with a frozen fuel cell may cause severe damage to the cell components and may accelerate the degradation of the cell [16] - Usually, the fuel cell is purged at shutdown and rehumidified at startup with this method, which adds additional cost to the fuel cell system [13] - The ORR reaction at startup allows ice formation in the cathode CL [87] 	<ul style="list-style-type: none"> - Starting directly with a frozen fuel cell may cause severe damage to the cell components and may accelerate the degradation of the cell [16] - Requirement for a regulation system to control the stoichiometry and the current, which adds additional cost to the fuel cell system - The ORR reaction at startup allows ice formation in the cathode CL [87] 	<ul style="list-style-type: none"> - Decrease in fuel economy - Requirement for an additional system to mix the hydrogen and oxygen or to feed the methanol/ethanol into the stack that adds weight, volume and additional cost to the fuel cell system

given value, the controller prohibits the start of the fuel cell system. The freezing detection can also be performed using a phenomenon specific to the time when water starts to freeze to allow a reduction in the erroneous activation [103]. Takahashi [110] also employed a freezing detection solution comprising a sensor, which detects a parameter for determining if moisture in the fuel cell stack is frozen. Based on a predetermined input such as geographical location, ambient temperature, user usage profile, date, and weather reports, Clingerman *et al.* [43] presented a method for determining the potential that a freeze condition will exist after the system is shut down.

Control and sensing for thermal/energy management are also very important during the cold start of the fuel cell. To prevent fuel cell temperatures from rising above the limit

TABLE 7. Effect of different heating mechanisms on the startup time ($i = 1 \text{ A cm}^{-2}$, base condition) [36].

Heated component	Heat source per unit component (W)	Total heat source in the stack (W)	Start up time (s)	% reduction in startup time	% reduction per watt ($\times 10^3$)
No external heat source	0	0	69.2	-	-
Bipolar plate	5	100	61.9	10.55	10.55
Bipolar plate	10	200	56.3	18.64	9.32
Bipolar plate	20	400	47.9	30.78	7.70
End plate	25	50	66.0	4.62	9.25
End plate	50	100	63.2	8.67	8.67
End plate	100	200	58.7	15.17	7.59
End plate	200	400	52.2	24.57	6.14
Anode side end plate	50	50	63.2	8.67	17.34
Anode side end plate	100	100	58.7	15.17	15.17
Anode side end plate	200	200	52.0	24.86	12.43
Membrane	5	100	61.9	10.55	10.55
Membrane	10	200	56.2	18.79	9.39
Membrane	20	400	47.9	30.78	7.70

TABLE 8. Effect of passing heated coolant on startup time ($T_{\text{amb}} = -20^\circ\text{C}$, base conditions) [36].

Current (A cm^{-2})	Coolant inlet temperature ($^\circ\text{C}$)	Start-up time (s)	% Reduction in startup time
Base ($i = 1$)	No coolant	69.2	-
1	-5	No startup	-
1	0	No startup	-
1	2	18.2	73.70
0.1	2	No startup	-
0.1	5	25.5	63.15
0.01	5	31.4	54.62

temperature that might cause damage to the stack, some researchers developed a method to measure the fuel cell temperature directly by placing sensors at one or more sites in the fuel cell, and the fuel cell temperature can be measured indirectly by monitoring the fluid stream temperatures. When the fuel cell temperature approaches the given temperature, a cooling fluid flow will be started [46], [72], [111]. In another study, a method to prevent flooding in the fuel cell cathode during low temperature operation was carried out [112]. Henao *et al.* [113] focused on providing an overall control system based on a supervisory architecture to minimize the energy consumption during cold startup of a PEMFC.

V. COLD START STRATEGIES

After reviewing and categorizing the different solutions for fuel cell shutdown and startup, it is important to focus on the strategies corresponding to the possible heating mechanisms and energy management during vehicle parking or at

vehicle start. The cold start strategies include the energy and thermal management for a fuel cell system and aim to satisfy the specific targets for cold start performance in terms of startup time and energy requirement. For successful cold startup, purging the fuel cell at shutdown and warming up before starting is undoubtedly the most viable strategy. In this regard, many studies [45], [91], [114], [115] suggested a cold start strategy of PEMFC, which can be illustrated by the following two interaction processes: (1) a purge process to avoid water freezing or (2) a temperature increasing process based on a heating solution. Another strategy proposed by Khandelwal *et al.* [36] and Sasmito *et al.* [116] recommended using thermal insulation of the stack to maintain the stack temperature above its freezing point and reduce the startup time. When a freezing condition is detected, they recommend using internal or external heating solutions to warm up the stack at startup. Lin *et al.* [5] and Henao *et al.* [113] aimed to optimize the rapid cold start strategy by combination of the heating solution (hot reaction gas, heater) and waste heat generation of the PEMFC. In another study, a rapid and stable cold start strategy was developed. This strategy can simultaneously suppress both ice formation/growth and anode dry-out [117]. Guo *et al.* [93] proposed to humidify the anode due to the catalytic reaction and to reduce the ohmic resistance of the membrane, which improves the cold startup performance. A current ramping strategy was proposed by Jiang *et al.* [115]. This strategy requires purging the fuel cell at shutdown and raising the cell temperature and improved water adsorption of the membrane during startup, thereby permitting an aggressive increase in the operating current density with time without forming much ice in the CCL. Zhou *et al.* [118] proposed a novel cold startup strategy which consists of applying loads to the bordering cells that are still active and concurrently applying external heating to some cells within the stack (load is not applied to the cells that are fully blocked by ice, although these cells can gain heat from neighboring cells). Thanks to this method, the efficiency of the external heating power and the stack self-heating ability are enhanced.

Some researchers suggested considering two main strategies according to whether the system uses energy during vehicle parking or mostly at vehicle start. The first, the so-called "keep warm" strategy [13], [43], [74], [80] consists of keeping the system warm to prevent freezing of the stack. Keeping the system warm is ensured by a control and sensing system that manages energy consumption during parking. This method needs an intermittent or continuous supply of a low power energy source (from a battery or hydrogen fuel converter) that limits the storage protection time available. This strategy potentially prevents damage caused through freeze and warm up cycles [13]. With the method proposed by Clingerman *et al.* [43], an energy management system is required to decide whether there is enough fuel and/or battery energy to perform the "keep it warm" strategy. Geographical usage profile information can be considered by the algorithm after deciding the acceptable

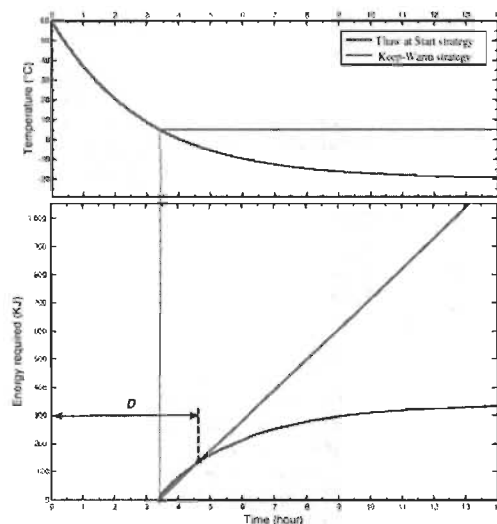


FIGURE 2. Comparison of heating energy consumption between thaw at start and keep warm strategies at -20°C [127].

amount of fuel and battery energy. For example, the algorithm could base the decision on the distance to a fueling station. Different heating solutions are known in the art to perform the “keep warm” strategy, including operating the fuel cell in a low power mode (waste heat) and charging the battery [74] or operating electric heaters using fuel cell energy or battery energy [13], [74], or using a catalytic reaction [79], or employing a catalytic burner [80], which does not require great flow rates of fuel and air [80]. Moreover, some researchers [116], [119]–[121] have demonstrated that thermal insulation is very important to keep the stack temperature above the minimum operating temperature for a long period and thus to minimize energy consumption during parking time. Insulation of the fuel cell stack can be achieved by different techniques, including use of insulating materials such as foams [122], or a fumed silica system insulation [123], or by employing vacuum gaps [124]–[126]. A disadvantage of thermal insulation is that it increases stack weight and volume, which adversely affect the vehicle performance and cost [13]. Moreover, if the exposure time of the insulated fuel cell stack to freezing temperatures is extended, the warmup time is longer for the insulated fuel cell stack as the ambient temperature increases [119].

The second, the so-called “Thaw at Start” strategy [13], [77], [118], does not use energy/fuel during vehicle parking and requires a high power source that enables the heating up of the stack at startup. This strategy depends on the mass of the stack and mainly the mass of water that needs to be melted [51]. Haas *et al.* [41] and Ko and Ju [85] showed that to minimize the energy consumption for the thaw at start strategy and avoid FC damage from ice expansion during

TABLE 9. Comparison between keep warm and thaw at start strategies [13], [127].

	Keep Warm	Thaw at Start
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> - This strategy potentially prevents damage caused through freeze and warmup cycles -The keep warm strategy does not allow the stack to freeze and a low heating power is required to keep the fuel cell temperature in its temperature operating range -It requires less energy than keep warm strategy when the vehicle is parked for a short period. 	<ul style="list-style-type: none"> - Energy requirement does not vary with vehicle storage time -The thaw at start strategy requires less energy than the keep warm strategy when the vehicle is parked for a long period.
Drawbacks	<ul style="list-style-type: none"> -The keep warm strategy requires energy continuously -This strategy is costly in terms of energy requirement when the vehicle is parked for a long period - Thermal insulation is generally provided with this strategy, which increases fuel cell volume and weight 	<ul style="list-style-type: none"> - A high heating power is required to warm up the stack -Damage may be caused due to the freeze and warmup cycles - The startup time is long compared to the keep warm strategy
Conclusion	<ul style="list-style-type: none"> - Keep warm strategy is more effective for a short parking time and for mild subfreezing temperatures but becomes inefficient for a long parking time - The thaw at start strategy requires less energy for a long parking time yet requests high power and significant time to start - Because the parking time cannot be predicted, none of these strategies is ideal on all levels 	

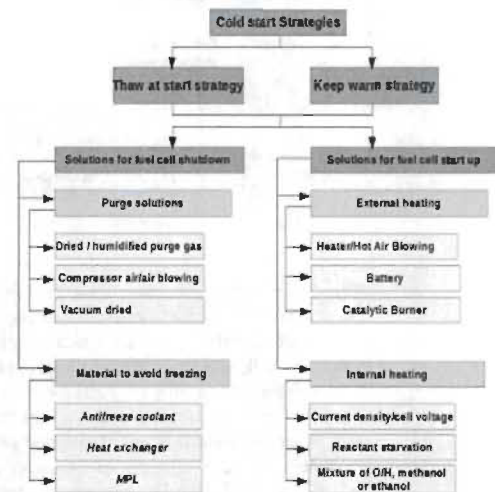


FIGURE 3. Solution category chart for PEMFC cold start solutions and strategies.

freezing, it is important to remove water from the FC by purge during shutdown.

Amamou *et al.* [127] compared the heating energy requirement for both strategies (Fig. 2) and concluded that the blue curve shows that the energy requirement for the thaw at start strategy depends only on the initial stack temperature and does not vary with vehicle storage time. The red curve shows

a positive slope that can be explained by the fact that the keep-warm strategy requires energy continuously. As seen in Fig. 2, there is a break-even parking duration (D) where the thaw at start strategy becomes more advantageous than the other strategy in terms of heating energy consumption. The break-even parking duration (D) is highly dependent on the ambient temperature [127]. Amamou et al. [127] and Pesaran et al. [13] showed that the keep warm strategy is more effective for a short parking time and for mild subfreezing temperatures but becomes inefficient for long parking time. The thaw at start strategy requires less energy for a long parking time yet requests high power and significant time to start.

Table 9 presents a comparison between keep warm and thaw at start strategies. A solution category chart for PEMFC cold start solutions and strategies is presented in Fig. 3.

VI. CONCLUSION

A PEM fuel cell can be a great eco-friendly alternative power source for vehicles. However, under subfreezing conditions, cell degradation and therefore irreversible performance decay can occur because of ice formation and repetitive thaw/freeze cycles. These problems have limited the further commercialization of the PEMFC in cold weather countries. Thus, many improvements have been made to resolve the freeze protection and rapid cold startup problems in PEMFC vehicles.

In this paper, a review of recent research progress on PEMFC cold start problems is presented. Systems and methods for fuel cell shutdown are summarized and classified into two categories: purge solution and material to avoid freezing. Regarding system and solutions for fuel cell startup, different heating solutions are classified into two main groups, depending on their heating sources, and categorized as internal and external heating methods. The review concludes with a detailed introduction of cold startup strategies, based on an exhaustive survey of journal papers and patents. In this review, modeling studies were not included because such a review was recently presented by Wan et al. [11]. This review allowed regrouping and comparing all research progress on the PEMFC cold start presented in the literature to classify the more interesting cold start solutions and identify problems not addressed and possible directions for future investigations.

Many patents, more so than journal articles, have been published on fuel cell freeze and rapid start, and the grouping of heating solutions indicates that in the last few years, the researchers focused on internal heating more than external heating. It was concluded that internal heating using galvanostatic and potentiostatic solutions is more effective than other heating solutions in term of energy consumption. Many studies concentrated on solutions for fuel cell shutdown and it was shown that vacuum dried solution is the best purge solution in term of water removal. For successful cold startup, purging the fuel cell at shutdown and internal heating at startup is undoubtedly the most viable strategy in term of heating time and energy consumption.

Additional work is still required in several areas, including cold start strategies allowing the use of the catalytic reaction and hybrid systems such as the battery. Existing cold start strategies aim to minimize cold startup time more than startup energy, so more energy management strategies are needed. Repeated freeze/thaw cycles were shown to cause significant performance degradation and decrease fuel cell durability. Therefore, more cold startup strategies are needed to meet durability targets simultaneously with startup time and energy consumption targets. More automotive industrial strategies, including real time methods, need to be developed to predict parking time and energy requirement, reduce energy wastage and increase reliability during subfreezing temperatures. Improved techniques to manage water during shutdown and startup; improved temperature uniformity in the stack during heating; and improved heat utilization, cooling, and humidification techniques are needed. It is important also to improve membrane/cell stability under freeze/thaw cycles and membrane conductivity under low humidity conditions.

REFERENCES

- [1] N. Marx, L. Boulon, F. Gastin, D. Hissel, and K. Agbossou, "A review of multi-stack and modular fuel cell systems: Interests, application areas and on-going research activities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 12101–12111, Aug. 2014.
- [2] R. Petrone et al., "A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 7077–7091, Jun. 2013.
- [3] Y. Yu, H. Li, H. Wang, X.-Z. Yuan, G. Wang, and M. Pan, "A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies," *J. Power Sour.*, vol. 205, pp. 10–23, May 2012.
- [4] K. Ettihir, L. Boulon, M. Becherif, K. Agbossou, and H. S. Ramadan, "Online identification of semi-empirical model parameters for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 21165–21176, Dec. 2014.
- [5] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, and F. Xiong, "Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 18369–18378, Oct. 2014.
- [6] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research," *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.
- [7] R. K. Ahluwalia and X. Wang, "Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures," *J. Power Sour.*, vol. 162, pp. 502–512, Nov. 2006.
- [8] Q. Du, B. Jia, Y. Luo, J. Chen, Y. Zhou, and K. Jiao, "Maximum power cold start mode of proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 8390–8400, May 2014.
- [9] *Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*. The Office of Energy Efficiency And Renewable Energy, USA, 2012.
- [10] Y. Luo, Q. Guo, Q. Du, Y. Yin, and K. Jiao, "Analysis of cold start processes in proton exchange membrane fuel cell stacks," *J. Power Sour.*, vol. 224, pp. 99–114, Feb. 2013.
- [11] Z. Wan, H. Chang, S. Shu, Y. Wang, and H. Tang, "A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells," *Energies*, vol. 7, no. 5, pp. 3179–3203, 2014.
- [12] H. Meng and B. Ruan, "Numerical studies of cold-start phenomena in PEM fuel cells: A review," *Int. J. Energy Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 2–14, 2011.
- [13] A. A. Pesaran et al., *PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation*. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory, 2005.
- [14] G. Gavello et al., "Effect of freezing conditions on PEM-FC components," *ECS Trans.*, vol. 17, no. 1, pp. 359–368, 2009.
- [15] K. Han, B. K. Hong, S. H. Kim, B. K. Ahn, and T. W. Lim, "Influence of anisotropic bending stiffness of gas diffusion layers on the degradation behavior of polymer electrolyte membrane fuel cells under freezing conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12452–12464, Sep. 2011.

- [16] W. Schmittinger and A. Vahidi, "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells," *J. Power Sour.*, vol. 180, pp. 1–14, May 2008.
- [17] E. Pinton, L. Antoni, Y. Fourneron, and S. Rosini, "Cold start and freeze/thaw cycles effect on PEMFC performances," *ECS Trans.*, vol. 17, no. 1, pp. 251–261, 2009.
- [18] Y. S. Kim, S. I. Kim, N. W. Lee, and M. S. Kim, "Study on a purge method using pressure reduction for effective water removal in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9473–9484, 2015.
- [19] A. Santamaria, H.-Y. Tang, J. W. Park, G.-G. Park, and Y.-J. Sohn, "3D neutron tomography of a polymer electrolyte membrane fuel cell under sub-zero conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 14, pp. 10836–10843, 2012.
- [20] E. A. Cho et al., "Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0 °C," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 12, pp. A1667–A1670, 2003.
- [21] R. Borup et al., "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 10, pp. 3904–3951, 2007.
- [22] S. He and M. M. Mench, "One-dimensional transient model for frost heave in polymer electrolyte fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 9, pp. A1724–A1731, 2006.
- [23] E. L. Thompson, J. Jorne, W. Gu, and H. A. Gasteiger, "PEM fuel cell operation at –20 °C. II. Ice formation dynamics, current distribution, and voltage losses within electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 9, pp. B887–B896, 2008.
- [24] G.-G. Park et al., "Analysis on the freeze/thaw cycled polymer electrolyte fuel cells," *Current Appl. Phys.*, vol. 10, no. 2, pp. S62–S65, 2010.
- [25] R. Mukundan, Y. S. Kim, F. H. Garzon, and B. Pivovar, "Freeze/thaw effects in PEM fuel cells," *ECS Trans.*, vol. 1, no. 8, pp. 403–413, 2006.
- [26] K. Tajiri, Y. Tabuchi, and C.-Y. Wang, "Isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells," *J. The Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, pp. B147–B152, 2007.
- [27] T. J. Dorsch, G. J. Trigg, J. F. Liu, C. J. Radke, and A. Z. Weber, "Non-isothermal melting of ice in the gas-diffusion layer of a proton-exchange-membrane fuel cell," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 67, pp. 896–901, Dec. 2013.
- [28] S. Hirakata, T. Mochizuki, M. Uchida, H. Uchida, and M. Watanabe, "Investigation of the effect of pore diameter of gas diffusion layers on cold start behavior and cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 304–312, Oct. 2013.
- [29] Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, K. Liang, and H. Causey, "Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components," *J. Power Sour.*, vol. 160, pp. 1242–1250, Oct. 2006.
- [30] Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, and T. Chikahisa, "Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Power Sour.*, vol. 208, pp. 366–373, Jun. 2012.
- [31] T. F. Fuller and D. J. Wheeler, "Start up of frozen fuel cell," U.S. Patent 6 103 410, Aug. 15, 2000.
- [32] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, and M. Zadda, "Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells," *J. Power Sour.*, vol. 145, pp. 407–415, Aug. 2005.
- [33] J. Hou et al., "Investigation of resealed water effects on PEM fuel cell after cold start," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4503–4509, Dec. 2007.
- [34] P. Chippar and H. Ju, "Evaluating cold-start behaviors of end and intermediate cells in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) stack," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 85–91, Oct. 2012.
- [35] J. Hou, H. Yu, M. Yang, W. Song, Z. Shao, and B. Yi, "Reversible performance loss induced by sequential failed cold start of PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12444–12451, Sep. 2011.
- [36] M. Khudewal, S. Lee, and M. M. Mench, "One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack," *J. Power Sour.*, vol. 172, pp. 816–830, Oct. 2007.
- [37] H. Meng, "Numerical studies of cold-start phenomenon in PEM fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 6521–6529, Sep. 2008.
- [38] A. Jo, S. Lee, W. Kim, J. Ko, and H. Ju, "Large-scale cold-start simulations for automotive fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 1305–1315, 2015.
- [39] R. H. Barton, T. D. Uong, C. J. Schembel, and G. A. Skutumpah, "Fuel cell purging method and apparatus," U.S. Patent 6 969 401, Nov. 1, 2005.
- [40] Y. Wang, P. P. Mukherjee, J. Mishler, R. Mukundan, and R. L. Borup, "Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 8, pp. 2636–2644, Mar. 2010.
- [41] H. Haas, S. Chor, L.-I. Cosacescu, R. Rahmani, and C. Richards, "Systems and methods for fuel cell shutdown," U.S. Patent 0 121 322, Jun. 8, 2006.
- [42] E. Thompson and R. Fuss, "Control system and method for starting a frozen fuel cell," U.S. Patent 0 033 396, Feb. 19, 2004.
- [43] B. J. Clinger et al., "Fuel cell system water management strategy for freeze capability," U.S. Patent 0 298 289, Dec. 2007.
- [44] H.-Y. Tang, A. D. Santamaria, J. Bachman, and J. W. Park, "Vacuum-assisted drying of polymer electrolyte membrane fuel cell," *Appl. Energy*, vol. 107, pp. 264–270, Jul. 2013.
- [45] J. St-Pierre, J. Roberts, K. Colbow, S. Campbell, and A. Nelson, "PEMFC operational and design strategies for sub zero environments," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 8, pp. 163–176, 2005.
- [46] J. Roberts, J. St-Pierre, M. van der Geest, A. Atbi, and N. Fleicher, "Methods for improving the cold starting capability of an electrochemical fuel cell," U.S. Patent 0 077 487, Apr. 24, 2003.
- [47] E. Pinton, Y. Fourneron, and A. Guillermo, "Method for storing a fuel cell at negative temperature," U.S. Patent 0 014 547, Jan. 20, 2011.
- [48] N. J. Fleicher, G. A. Boehm, and E. G. Pow, "Method and apparatus for commencing operation of a fuel cell electric power generation system below the freezing temperature of water," U.S. Patent 5 798 186, Aug. 25, 1998.
- [49] K. Tajiri, C.-Y. Wang, and Y. Tabuchi, "Water removal from a PEFC during gas purge," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 6337–6343, Sep. 2008.
- [50] K. Tajiri, Y. Tabuchi, F. Kagami, S. Takahashi, K. Yoshizawa, and C.-Y. Wang, "Effects of operating and design parameters on PEFC cold start," *J. Power Sour.*, vol. 165, pp. 279–286, Feb. 2007.
- [51] P. Y. J. Yip, J. Bellerive, and S. J. Lee, "Drying method for fuel cell stacks," U.S. Patent 7 659 017, Feb. 9, 2010.
- [52] J. St-Pierre, N. Y. Jia, M. van der Geest, A. Atbi, and H. Haas, "Methods and apparatus for improving the cold starting capability of a fuel cell," U.S. Patent 0 186 093, Oct. 2, 2003.
- [53] T. Skiba, "Vacuum assisted startup of a fuel cell at sub-freezing temperature," U.S. Patent 7 112 379, Sep. 26, 2006.
- [54] R. L. Fuss, "Freeze-protecting a fuel cell by vacuum drying," U.S. Patent 6 358 637, Mar. 19, 2002.
- [55] S. Ge and C.-Y. Wang, "Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 4825–4835, Apr. 2007.
- [56] S. Ge and C.-Y. Wang, "Cyclic voltammetry study of ice formation in the PEFC catalyst layer during cold start," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 12, pp. B1599–B1606, 2007.
- [57] S. Ge and C.-Y. Wang, "In situ imaging of liquid water and ice formation in an operating PEFC during cold start," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. A499–A503, 2006.
- [58] K. Tajiri and C.-Y. Wang, "Cold start of polymer electrolyte fuel cells," in *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Columbia, SC, USA: Springer, 2010, pp. 89–128.
- [59] R. L. Borup, J. Duvey, F. Garzon, D. Wood, P. Welch, and R. More, "PEM fuel cell durability with transportation transient operation," *ECS Trans.*, vol. 3, no. 1, pp. 879–886, 2006.
- [60] P. K. Sinha and C.-Y. Wang, "Gas purge in a polymer electrolyte fuel cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 11, pp. B1158–B1166, 2007.
- [61] N. Fujita et al., "Fuel cell system and method of starting the frozen fuel cell system," EP Patent 1 429 469, Dec. 26, 2012.
- [62] S. C. Mohapatra, "Fuel cell and fuel cell coolant compositions," U.S. Patent 7 138 199, Nov. 21, 2006.
- [63] J. St-Pierre, S. Campbell, M. Watson, M. Sexsmith, M. Denlinger, and G. Hornburg, "Antifreeze cooling subsystem," U.S. Patent 0 224 201, Nov. 11, 2004.
- [64] B. Wenderoth and B. Flaig, "Coolant based on amine derivatives containing 1,3-propanediol for fuel cell cooling systems," U.S. Patent 0 027 782, Feb. 9, 2006.
- [65] D. G. Converse and F. J. Mueller, "Saturated vapor block for frozen fuel cell power plant," U.S. Patent 8 835 067, Sep. 16, 2014.
- [66] J. Ko, W. G. Kim, Y.-D. Lim, and H. Ju, "Improving the cold-start capability of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) by using a dual-function micro-porous layer (MPL): Numerical simulations," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 652–659, Jan. 2013.

- [67] J. Ko and H. Ju, "Numerical evaluation of a dual-function microporous layer under subzero and normal operating temperatures for use in automotive fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 2854–2862, Feb. 2014.
- [68] F. Barbir, A. Husar, J. K. Neutzler, Y. Ngu, and R. Snipas, "Freeze tolerant fuel cell system and method," WO Patent 2000 065 676, Nov. 2, 2000.
- [69] C. A. Reiser and F. F. Sribnik, "Fuel cell stack melting of coolant water during frozen startup," U.S. Patents 2004 073 133, Aug. 26, 2006.
- [70] D. Yang, E. A. Ballinger, and D. A. Condit, "Method and apparatus for the operation of a cell stack assembly during subfreezing temperatures," U.S. Patent 6 596 426, Jul. 22, 2003.
- [71] S. Dewey, "FCPM freeze start heater," U.S. Patent 2005 0 277 003, Dec. 15, 2005.
- [72] K. C. Desrosiers, A. LaVen, and D. W. Skinkle, "Systems and methods for starting and operating fuel cell systems in subfreezing temperatures," U.S. Patent 8 492 044, Jul. 23, 2013.
- [73] K. Wakabayashi and Y. Iwasaki, "Freeze protected fuel cell system," Google Patent EP 1 414 090 A1, Apr. 28, 2004.
- [74] W. S. Wheat, M. A. Meltzer, and D. A. Masten, "Fuel cell energy management system for cold environments System for cold environment," Google Patent US 6 727 013 B2, Apr. 27, 2004.
- [75] H. Abe, Y. Asano, and M. Kai, "Start control device for fuel cell system," U.S. Patent 6 815 103, Nov. 9, 2004.
- [76] C. A. Reiser, "Battery-assisted, rapid startup of frozen fuel cell," U.S. Patent 6 777 115, Aug. 17, 2004.
- [77] S. D. Burch, B. J. Clingerman, A. B. Alp, D. A. Arthur, D. Wexel, and M. Fasse, "Fuel cell startup method for fast freeze startup," U.S. Patent 2014 0 342 258, Nov. 20, 2014.
- [78] N. Maistoka, "Warm-up of fuel cell power plant with polymer electrolyte," WO Patent 2003 061 045, Apr. 22, 2004.
- [79] K. Korytnikov and P. Novak, "Method and apparatus for cold-starting a PEM fuel cell (PEMFC), and PEM fuel cell system," U.S. Patent 2005 0 227 126, Oct. 13, 2005.
- [80] R. J. Assarabowski, W. T. Unkert, L. A. Bach, A. P. Grasso, and B. C. Olsson, "Method and apparatus for preventing water in fuel cell power plants from freezing during storage," U.S. Patent 6 797 421, Sep. 28, 2004.
- [81] N. M. C. LTD, "Warm-up system of fuel cellsolved," Google Patent US 2004/0013 915 A1, Jan. 22, 2004.
- [82] N. M. C. LTD, "Fuel cell system," Google Patent US 6 329 089 B1, Dec. 11, 2001.
- [83] T. A. Johnson and M. P. Kanouff, "Development of a hydrogen catalytic heater for heating metal hydride/hydrogen storage systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 2304–2319, Feb. 2012.
- [84] J. Roberts, M. van der Geest, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, A. Lee, and S. Moroz, "Method and apparatus for increasing the temperature of a fuel cell," Google Patent, 2001.
- [85] J. Ko and H. Ju, "Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 94, pp. 364–374, Jun. 2012.
- [86] F. Jiang and C.-Y. Wang, "Potentiostatic start-up of PEMFCs from sub-zero temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 7, pp. B743–B751, 2008.
- [87] F. Jiang, W. Fang, and C.-Y. Wang, "Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 610–621, Dec. 2007.
- [88] H. Meng, "Numerical analyses of non-isothermal self-start behaviors of PEM fuel cells from subfreezing startup temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5738–5747, Oct. 2008.
- [89] K. Jiao, I. E. Alaeifour, G. Karimi, and X. Li, "Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell during cold start processes," *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 2967–2982, Mar. 2011.
- [90] K. Jiao, I. E. Alaeifour, G. Karimi, and X. Li, "Cold start characteristics of proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 11832–11845, Sep. 2011.
- [91] R. Lin, Y. Weng, Y. Li, X. Lin, S. Xu, and J. Ma, "Internal behavior of segmented fuel cell during cold start," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 16025–16035, Sep. 2014.
- [92] S. G. Kandlikar and Z. Lu, "Fundamental research needs in combined water and thermal management within a proton exchange membrane fuel cell stack under normal and cold-start conditions," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 6, no. 4, p. 044001, 2009.
- [93] Q. Guo, Y. Luo, and K. Jiao, "Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen/oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 1004–1015, Jan. 2013.
- [94] R. E. Silva et al., "Proton exchange membrane fuel cell operation and degradation in short-circuit," *Fuel Cells*, vol. 14, no. 6, pp. 894–905, 2014.
- [95] K. Sekizawa, N. Kitamura, K. Manabe, Y. Nonobe, M. Kizaki, and K. Kojima, "Recent advances in TOYOTA FCHV-adv fuel cell system," *ECS Trans.*, vol. 33, no. 1, pp. 1947–1957, 2010.
- [96] S. Sun et al., "Catalytic hydrogen/oxygen reaction assisted the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) startup at subzero temperature," *J. Power Sour.*, vol. 177, pp. 137–141, Feb. 2008.
- [97] K. M. Colbow et al., "Method and apparatus for operating an electrochemical fuel cell with periodic reactant starvation," U.S. Patent 6 472 090, Oct. 29, 2002.
- [98] T. Takahashi, *Fuel Cell Power Generating System*. Office Européen Des Brevets, 1995.
- [99] D. J. Wheeler and L. J. Bonville, "Start up of proton exchange membrane fuel cell," U.S. Patent 6 127 056, Oct. 3, 2000.
- [100] J. A. Rock and L. B. Plant, "Cold start-up of a PEM fuel cell," U.S. Patent 6 558 638, Mar. 19, 2002.
- [101] J. A. Rock and L. B. Plant, "Method of cold start-up of a PEM fuel cell," EP Patent 1 113 516, Apr. 28, 2004.
- [102] Y. Hishinuma, T. Chikahisa, F. Kagami, and T. Ogawa, "The design and performance of a PEFC at a temperature below freezing," *JSME Int. J. B Fluids Thermal Eng.*, vol. 47, no. 2, pp. 235–241, 2004.
- [103] A. Morita, J. Yamamoto, K. Ueda, and T. Mukaide, "Freezing detection method for fuel cell," U.S. Patent 8 430 560, Apr. 30, 2013.
- [104] T. E. Fuller and D. J. Wheeler, "Start up of cold fuel cell," U.S. Patent 6 068 941, May 30, 2000.
- [105] W. Tillmetz, D. P. Wilkinson, K. M. Colbow, and J. St-Pierre, "Fuel cell system with improved starting capability," U.S. Patent 6 410 175, Jun. 25, 2002.
- [106] M. Sundaresan and R. M. Moore, "Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup," *J. Power Sour.*, vol. 145, pp. 534–545, Aug. 2005.
- [107] H. T. Couch and F. Sribnik, "Configuration enabling rapid fuel cell power from sub-freezing initial condition," U.S. Patent 6 773 840, Aug. 10, 2004.
- [108] G. S. Saloka and J. A. Adams, "System and method for rapid preheating of an automotive fuel cell," U.S. Patent 6 916 566, Jul. 12, 2005.
- [109] N. Fujita et al., "Fuel cell system and method of controlling the same fuel cell system," U.S. Patent 7 976 999, Jul. 12, 2011.
- [110] N. Takahashi, "Fuel cell stack defrosting," WO Patent 2004 004 035, Jan. 8, 2004.
- [111] E. L. Thompson and Y. Zhang, "Method to begin coolant circulation to prevent MEA overheating during cold start," U.S. Patent 7 393 602, Jul. 1, 2008.
- [112] D. H. Lee et al., "Method for controlling operation of fuel cell at low temperature," U.S. Patent 8 518 593, Aug. 27, 2013.
- [113] N. Henao, S. Kelouwani, K. Aghossou, and Y. Dubé, "Proton exchange membrane fuel cells cold startup global strategy for fuel cell plug-in hybrid electric vehicle," *J. Power Sour.*, vol. 220, pp. 31–41, Dec. 2012.
- [114] L. Jia, Z. Tan, M. Kang, and Z. Zhang, "Experimental investigation on dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cells at subzero temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 11120–11127, Jul. 2014.
- [115] F. Jiang, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, "Current ramping: A strategy for rapid start-up of PEMFCs from subfreezing environment," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 3, pp. B342–B347, 2010.
- [116] A. P. Sasmilo, T. Sharmim, and A. S. Mujumdar, "Passive thermal management for PEM fuel cell stack under cold weather condition using phase change materials (PCM)," *Appl. Thermal Eng.*, vol. 58, pp. 615–625, Sep. 2013.
- [117] G. Gwak, J. Ko, and H. Ju, "Numerical investigation of cold-start behavior of polymer-electrolyte fuel-cells from subzero to normal operating temperatures—Effects of cell boundary and operating conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 36, pp. 21927–21937, 2014.
- [118] Y. Zhou, Y. Luo, S. Yu, and K. Jiao, "Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks," *J. Power Sour.*, vol. 247, pp. 738–748, Feb. 2014.
- [119] B. Lin, "Thermal control of fuel cell for improved cold start," U.S. Patent 7 534 511, May 19, 2009.

- [120] G. Resnick and C. A. Reiser, "Shutdown procedure to improve startup at sub-freezing temperatures," U.S. Patent 6864000, Mar. 2005.
- [121] W. Birk, "Fuel cell system and method for starting a fuel cell system," U.S. Patent 20020058171, May 16, 2002.
- [122] Y. H. Yu, J. W. Lim, and D. G. Lee, "Composite sandwich endplates with a compliant pressure distributor for a PEM fuel cell," *Compos. Struct.*, vol. 119, pp. 505–512, Jan. 2015.
- [123] K. Sugita, M. Matoba, Y. Imae, and K. Imae, "Development of thermal insulation for residential fuel cells system elucidation of the heat transfer mechanism in insulation," *ECS Trans.*, vol. 65, no. 1, pp. 191–197, 2015.
- [124] D. K. Benson and T. F. Potter, "Radiation-controlled dynamic vacuum insulation," U.S. Patent 5433056, Jul. 18, 1995.
- [125] D. K. Benson and T. F. Potter, "Compact vacuum insulation," U.S. Patent 5175975, Jan. 5, 1993.
- [126] Y. Li, S. Xu, Z. Yang, and Y. Li, "Experiment and simulation study on cold start of automotive PEMFC," in *Proc. Int. Conf. Electr. Inf. Comput. Eng. (ICEICE)*, Apr. 2011, pp. 2166–2170.
- [127] A. Amamou, L. Boulon, S. Kelouwani, K. Agbossou, and P. Sicard, "Thermal management strategies for cold start of automotive PEMFC," in *Proc. IEEE Vehicle Power Propuls. Conf. (VPPC)*, Oct. 2013, pp. 1–6.



ALI AKREM AMAMOU received the B.E. degree in industrial computer science from the Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Tunisia, and the master's degree in systems and computer science from the Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France.

He is currently pursuing the Ph.D. degree in electrical and computer engineering with the University of Quebec, Trois-Rivières, Canada. His work is primarily focused on thermal and energy management of automotive fuel cell in subfreezing temperature.



SOUSSOU KELOUWANI, received the B.S. and M.Sc.A. degrees in electrical engineering from the Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Trois-Rivières, QC, Canada, in 2000 and 2002, respectively, and the Ph.D. degree in electrical engineering (automation and systems) from the École Polytechnique de Montréal, Montreal, QC, in 2010. He was a Software Engineer with Cylis 53 Inc., Trois-Rivières, from 2002 to 2005, and Openwave Inc., Redwood City, CA, USA) from 2005

to 2006. He was a Scientist with the Hydrogen Research Institute, UQTR, from 2010 to 2012, where he is currently a Professor with the Department of Mechanical Engineering. His current research interests include fuel cell control and optimization, energy management for hybrid electric vehicle, mobile robotics, and intelligent navigation system. He co-authored more than 40 peer-review journal and conference papers and holds three patents. He was a recipient of the Governor General of Canada Gold Medal Award (2002, UQTR), and has been a Professional Engineer and a member of the Ordre des Ingénieurs du Québec, Montreal, since 2006.



LOÏC BOULON, (M'11–SM'14) received the master's degree in electrical and automatic control engineering from the University of Lille, France, in 2006, and the Ph.D. degree in electrical engineering from the University of Franche-Comté, France. Since 2010, he has been a Professor with UQTR. He works into the Hydrogen Research Institute.

His work deals with modeling, control, and energy management of multiphysics system. His research interests include hybrid electric vehicles, energy and power sources (especially battery in cold weather operation), and fuel cell systems. He has published more than 100 scientific papers in peer-reviewed international journals and international conferences.

Prof. Boulon he was the General Chair of the IEEE-Vehicular Power and Propulsion Conference in Montréal, QC, Canada in 2015. He is the VP-Motor Vehicles of the IEEE Vehicular Technology Society and he is the holder of the Canada Research Chair in Energy Sources for the Vehicles of the future.



KODJO AGBOSSOU, (M'98–SM'01) received the B.S., M.S., and Ph.D. degrees in electronic measurements from the Université de Nancy I, Nancy, France, in 1987, 1989, and 1992, respectively.

He is currently the Head of the Engineering School with the Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Trois-Rivières, QC, Canada. He was a Post-Doctoral Researcher (1993–1994) and a Lecturer (1997–1998) with the Department of Electrical Engineering, UQTR. Since 1998, he has been an Associate Professor and, since 2004, a Full Professor with the Department of Electrical and Computer Engineering, UQTR. He was the Head of the department. He was also the Director of Graduate Studies in Electrical Engineering. He has authored more than 150 publications and has four patents. His current research activities are in the area of renewable energy, integration of hydrogen production, storage and electrical energy generation systems, hybrid electrical vehicles, and control and measurements.

Dr. Agbossou is a member of the Hydrogen Research Institute and Research Group GREI of UQTR. He is also a member of the IEEE Power and Energy, Industry Applications, Communications Societies as well as the Industrial Electronics Society Technical Committee on Renewable Energy Systems. He was a Chair of the IEEE Section Saint Maurice, QC, Canada. He is a Professional Engineer and joined the Ordre des Ingénieurs du Québec in 1998.

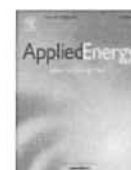
2. Journal : Applied Energy – Article de Revue [163]

Applied Energy 216 (2018) 21–30



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apenergy

Real time adaptive efficient cold start strategy for proton exchange membrane fuel cells

A. Amamou^a, M. Kandidayeni, L. Boulon, S. Kelouwani^a Institut de Recherche sur l'Hydrogène, UQTR, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada

Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada

HIGHLIGHTS

- Coping with fuel cell parameters variations and keeping the current at high levels.
- Providing the PEMFC maximum power, and producing high reaction heat.
- Being effective in terms of heating time, energy, adaptability and repeatability.
- Requiring minimal user intervention, which minimizes parameterization errors.

ARTICLE INFO

Keywords:

Cold start

Proton exchange membrane fuel cell

Experimental approach

Adaptive strategies

Online identification

ABSTRACT

Cold start of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) at sub-zero temperatures is perceived as one of the obstacles in their commercialization way in automotive application. This paper proposes a novel internal-based adaptive strategy for the cold start of PEMFC to control its operating current in real time in a way to maximize the generated heat flux and electrical power in a short time span. In this respect, firstly, an online parameter identification method is integrated into a semi-empirical model to cope with the PEMFC performances drifts during cold start. Subsequently, an optimization algorithm is launched to find the best operating points from the updated model. Finally, the determined operating point, which is the current corresponding to the maximum power, is applied to PEMFC to achieve a rapid cold start. It should be noted that the utilization of adaptive filters has escaped the attention of previous PEMFC cold start studies. The ultimate results of the proposed strategy are experimentally validated and compared to the most commonly used cold start strategies based on Potentiostatic and Galvanostatic modes. The experimental outcomes of the comparative study indicate the striking superior performance of the proposed strategy in terms of heating time and energy requirement.

1. Introduction

Passenger cars have been voiced as the most significant sources of transportation-related greenhouse gas emission. In this light, substituting fossil fuel-powered vehicles by green ones is an important measure to tackle this worldwide issue [1]. Electric and hybrid electric vehicles could be appropriate solutions. However, the latter still relies on fossil fuels and the former suffers from restricted driving range as well as long charging time. These pitfalls have paved the way for the emergence of fuel cell vehicles (FCVs). FCVs do not have the limitations of their competitors and benefit from definite merits, such as high efficiency, pollution free essence, and convenient maintenance, by comparison [2]. Among various types of fuel cells, PEMFC is regarded as the most potential one for automotive applications owing to its distinct

features such as high efficiency, high power density, and quick response [3]. FCVs have not nevertheless achieved their utmost market development in the automotive industry yet due to some barriers such as confined hydrogen and its infrastructure availability, high price, and limited extreme cold weather condition employment [4]. The limitation of using PEMFCs in cold weather countries is mainly due to the well-known cold start problem [5]. Several researches have been conducted on the freezing mechanisms in PEMFCs. It has been found that the produced water inside the PEMFC freezes mainly in the cathode, which can prevent the passage of oxygen, increase membrane resistance and decrease the cathodic oxidation reaction [6–9]. These phenomena cause a significant voltage drop and fail the cold start [10–12]. The PEMFC cold start can be perceived as an interaction between the water produced by the electrochemical reaction and the required heat for

^a Corresponding author.E-mail addresses: Ali.Amamou@uqtr.ca (A. Amamou), Mahsen.kandidayeni@uqtr.ca (M. Kandidayeni), Léa.Boulon@uqtr.ca (L. Boulon), Soussou.kelouwani@uqtr.ca (S. Kelouwani).<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.071>

Received 9 November 2017; Received in revised form 24 January 2018; Accepted 9 February 2018

Available online 22 February 2018

0306-2619/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

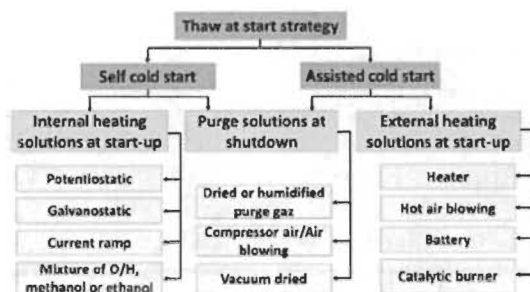


Fig. 1. Solution category chart for PEMFC cold start solutions and strategies.

warming up the cell [13]. If the produced water cannot be sufficiently removed and the generated heat is insufficient to raise PEMFC temperature above the freezing point, ice formation occurs in the cathode catalyst and gas transfer channels, resulting in cold start failure and PEMFC degradation [10,14,15]. In this regard, new purge and heating solutions, as shown in Fig. 1, have been recently developed to prevent the PEMFC from ice formation and develop cold start strategies [16]. Cold start strategies fall into two categories of Keep Warm and Thaw at Start. Keep Warm strategies revolve around the idea of heating the PEMFC during parking to avoid freezing [17–20]. Thaw at Start strategies are chiefly based on heating the PEMFC at start-up to raise its temperature above zero [21–36]. The previous work of the authors, regarding the comparison of the above-mentioned strategies, shows that Thaw at Start strategies are more adapted to be used for the cold start of private PEMFC vehicles, in which the parking time is almost unpredictable [37]. The Thaw at Start approaches fall into two groups according to their heating source. The first one, which is known as Assisted Cold Start strategies, uses an external heating source to generate heat and delivers it into the stack through a heat transfer medium [16]. The methods based on this group can be effective in terms of start-up time [22,25,27,28,34,38]. However, adding heating material impacts the volume, weight, cost and energy efficiency of a PEMFC system [16]. In this regard, the second group, which is called Self-Cold Start strategies, has been introduced to compensate for the shortcoming of the first group. Self-Cold Start strategies mainly follow a two-stage procedure of purging during the shutdown, to prevent water accumulation and thus ice formation in the cathode catalyst layer, and internal-based heating during the start-up. The internal heating methods utilize the heat generated by the exothermic reaction and can be grouped into three sorts. The first one fixes current density (Galvanostatic startup) or cell voltage (Potentiostatic startup), which favors the production of the heat in the PEMFC. The second one, called Reactant Starvation, has an effect on stoichiometry and current density, and the third one employs a mixture of Oxygen/Hydrogen (O_2/H_2), methanol, or ethanol to increase the stack temperature (Fig. 1). Among the internal heating solutions, Galvanostatic and Potentiostatic startups are the most commonly used solutions, and it is claimed that they are very effective in terms of energy requirement and system cost [16]. Lin et al. [30] and Hishinuma et al. [35] propose a Self-Cold Start strategy which consists in purging the PEMFC at shutdown and using the Galvanostatic solution at startup to heat the PEMFC. This strategy is effective for a cold start from -5°C but ineffective for lower temperatures. Guo et al. [26] attempt to increase the heat flux supplied by the Galvanostatic solution by introducing an O_2/H_2 mixture on the anode side in order to provide a Self-Cold Start strategy from -20°C . This strategy requires a modification of the PEMFC system, and its performances depend strongly on the state of the PEMFC (temperature, membrane hydration, degradation). Another Self-Cold Start strategy, proposed in [21,23,31,33], consists in purging the PEMFC at shutdown and using Potentiostatic mode at startup to escalate PEMFC temperature. This strategy is proven to be effective at cold start from -20°C , but its performances rely

highly on the state of the PEMFC. Jiang et al. [32] and Gwak et al. [36] aim at optimizing Self-Cold Start strategies by suggesting to purge the PEMFC at shut-down and imposing a linear increase in current density at startup. The performance of this strategy is dependent on the membrane hydration and the PEMFC thermal mass [32]. Jian et al. [21] have compared Potentiostatic and Galvanostatic solutions and concluded that the former one is more advantageous than the latter regarding the heating time and energy requirements. In the light of the discussed articles, it can be concluded that the Potentiostatic based cold start solution is one of the best methodologies which has been proposed so far in terms of energy requirements and system cost. However, it has still a long way to go for automotive applications due to the several limitations such as demanding procedure for determining the required value of voltage, dependence on the states of the PEMFC, and being incapable of adapting to degradation and operating conditions variations.

The main contribution of this work is to put forward a novel adaptive cold start strategy in order to cope with the discussed shortcomings, such as fuel cell parameters variations, and also to ameliorate the cold start performances concerning the heating time and energy requirement. Therefore, a semi-empirical PEMFC model coupled with an adaptive recursive least square (ARLS) is employed to keep track of the operating conditions and performance drifts in the first stage. Immediately afterwards, a procedure is proposed to conduct the cold start. To the best of the authors' knowledge, this is one of the first attempts, if any, to perform the internal PEMFC cold start while taking into account operating conditions uncertainties. The final results of this work have been experimentally validated by means of a developed test bench. Section 2 gives an account of the overall process of the proposed cold start methodology along with the PEMFC modeling and implementation of the adaptive algorithm. In Section 3, experimental outcomes are reported and explored. Finally, the conclusion is drawn in Section 4 with some remarks and suggestions for further studies concerning this problem.

2. Adaptive cold start strategy

To enhance the PEMFC performance and avoid cold start failure, the produced heat from the fuel cell can be reused to warm up the PEMFC without external heating assistance. In order to minimize the heating time, it is crucial to maximize the generated heat by the exothermic reaction. It should be noted that drawing higher currents from the PEMFC leads to the generation of more heat. This is highly favorable for performing the cold start. However, an important limitation arises in this regard, which is the failure of PEMFC in providing high current loads at sub-zero temperature conditions, as discussed in [21]. Therefore, it is absolutely crucial to find the best current which can maximize the generation of residual heat while avoiding cold start failure.

During PEMFC operation, reduction in oxygen and hydrogen concentration naturally causes a mass transportation voltage drop. In fact, the rate at which the current is being drawn from the PEMFC affects directly the oxygen and hydrogen concentration. The reduction in oxygen and hydrogen concentration leads to a drop in hydrogen and oxygen pressure. This drop causes a cell voltage drop commonly known as concentration loss. The point which needs to be highlighted is that the concentration loss becomes significant at higher current levels, when the hydrogen and oxygen are used at higher rates [39,40]. In this respect, it can be stated that PEMFC systems have a limiting current (the current corresponding to the maximum power) and going beyond this limit results in the increase of concentration loss as well as PEMFC degradation. Therefore, it is suggested to operate the PEMFC at its maximum power (P_{max}) during the cold start. This mode of operation maximizes residual heat production and electrical power while avoiding concentration loss. Fig. 2 indicates the predicted polarization curve and its corresponded power curve to clarify the previously discussed points. As it can be seen in this figure, there is a clear connection

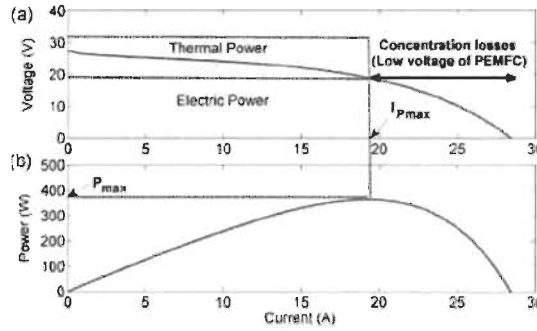


Fig. 2. (a) PEMFC polarization curve and (b) PEMFC power curve.

between the maximum power point and occurrence of concentration loss. Moreover, the portion of thermal and electrical power as well as the heat generation related to the maximum power are shown.

The proposed cold start methodology of this paper depends on the maximum power mode, which is based on the power map knowledge of the PEMFC. The power map-based strategy assumes that maximum power operating point is fixed. However, in reality, this maximum power is reliant on the operating conditions variations and aging phenomena and is not easy to be tracked [41,42]. Moreover, during PEMFC cold start, the formed ice leads to increased mass transport loss which in turn adds to the variation of the maximum power operating point [43]. In this study, an online model identification method coupled to an optimization algorithm is used to track the PEMFC maximum power point in real time [39,44–51]. The proposed model identification method allows a real-time PEMFC model identification to plot the PEMFC power curve with updated parameters and the employed optimization algorithm is responsible to find the current corresponding to the maximum power from the updated model. The identified current is finally applied to the real PEMFC system to perform the PEMFC cold start. The complete process is conducted online during the PEMFC cold start. Fig. 3 represents the explained process for the adaptive cold start of the PEMFC. Another aspect which plays a vital role in the functionality of the proposed adaptive strategy is to purge the PEMFC at shutdown and then seek the PEMFC maximum power at startup. Purging the PEMFC just after the shutdown has several advantages, such as slowing down the ice formation in the cathode catalyst layer which allows the PEMFC to operate longer and generate more heat at cold start [16,52,53].

2.1. Fuel cell modeling

The choice of a suitable model for online parameter identification process is critical due to the fact that the number of parameters and required sensors, as measurement inputs of the model, has a significant

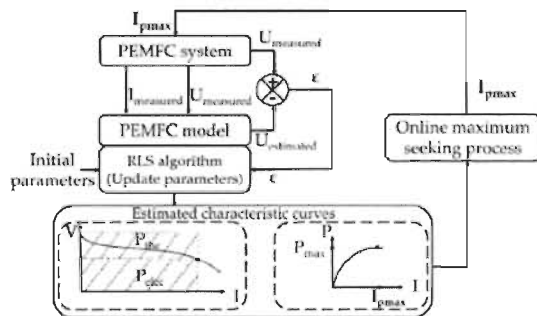


Fig. 3. Identification and control process.

role in the computational time and precision of the model. The different employed PEMFC models presented in literature emulate the non-linear behavior of PEMFC and the dynamic evolution of these parameters during cold startup [54]. These dynamic models, which are known as mechanistic models, include different complex physical phenomena such as water transport, ice formation in the cathodic catalytic layer, electrochemical reactions, PEMFC heat exchanges, and so forth. PEMFC parameters of these models have been mostly identified at a given operating condition and are based on various assumptions [55,56]. However, in real time application, the identified parameters are mainly influenced by the operating conditions, such as low temperature, and membrane humidity as well as PEMFC degradation [51]. The number of parameters of the PEMFC model is crucial in real time operation because many parameters would slow down the process and fewer parameter give a lack of precision for control. In this regard, a semi-empirical model, which is based on the physical relationships assisted by experimental data and represents the elemental electrochemical facets of FCs such as polarization curve, is chosen to describe the PEMFC behavior. This model benefits from a physical meaning and has a relative short computational time. It has been developed by Squadrito et al. [57] and is presented by an analytical expression, allowing to define the output voltage of the stack as a function of the current delivered by the stack. The cell potential (V_{cell}) is calculated by subtracting the activation (ξ_{act}), ohmic (ξ_{ohm}), and concentration (ξ_{conc}) overvoltages from the Nernst potential (E_{Nernst}). These physical meanings are very interesting to evaluate the relevance of the results. Squadrito's model is presented as follows:

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \xi_{act} - \xi_{ohm} - \xi_{conc}$$

$$V_{cell} = V_0 - b \log(i_k) - r i_k + \alpha (i_k)^k \log(1 - \beta i_k) \quad (1)$$

where V_0 is the thermodynamic potential of the chemical reaction inside the PEMFC. It depends on the PEMFC temperature and the partial pressure of O_2 and H_2 [58]. The activation overvoltage, presented by $b \log(i_k)$, is the sum of the anode and cathode overvoltage [57]. The parameters i_k and b are defined as the current density and an empirical constant dependent on PEMFC temperature, PEMFC degradation and membrane humidity respectively. The ohmic overvoltage, indicated by $r i_k$, is defined as the resistance of the proton and electron transfer inside the membrane and the electrodes. It depends mainly on the internal membrane resistance (r). The parameter r depends on membrane conductivity, thickness of the membrane and PEMFC temperature and its range can be approximated by the slope of the polarization curve in the ohmic region. The concentration overvoltage, formulated by $-\alpha (i_k)^k \log(1 - \beta i_k)$, arises when the PEMFC is in high current density. The variables α and k are respectively a parameter related to the diffusion mechanism (between 0.3 and 1.8) and a dimensionless number related to the water flooding phenomena (between 1 and 4) [57]. The parameter β is the inverse of the limiting current density ($A^{-1} cm^{-2}$). It is crucial that Squadrito's model considers concentration overvoltage because it helps identifying the PEMFC maximum power point with an acceptable precision. Squadrito's model needs few sensors, only current and voltage measurements, and four parameters to be identified as V_0 , b , r and α .

The utilized semi-empirical model describes the behavior of the fuel cell based on the prediction of polarization curve. In this respect, an investigation of the influence of each parameter on the output voltage of PEMFC, which consists of open circuit voltage (OCV), activation loss (AL), ohmic loss (OL), and concentration loss (CL), becomes feasible. The voltage model is utilized for this analysis due to the fact that the estimation of power, which is the base of proposed cold start strategy in this paper, is premised upon the estimation of voltage. Hence conducting the analysis of variance (ANOVA) remains valid for the voltage model. To do so, the decomposition by ANOVA with the Sobol method is employed to quantify the influence of parameters on the PEMFC output voltage. The following formulations show how the introduced

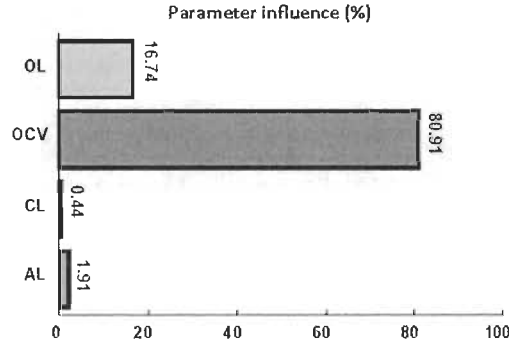


Fig. 4. Influence of parameters on the PEMFC voltage estimation.

fuel cell model can be used to calculate the total variance of the PEMFC voltage ($V_{\text{Cell},r,s,z}$) and the variance of each introduced parameter ($\text{Var}(V_0)$, $\text{Var}(b)$, $\text{Var}(r)$, and $\text{Var}(\alpha)$).

$$V_{\text{Cell},r,s,z} = V_0 - b_s \log(i_s) - r_s i_s + \alpha_s i_s \log(1 - \beta(i_s)) \quad (2)$$

$$\text{Var}(V_{\text{Cell},r,s,z}) = \frac{\sum_{s=1}^N \sum_{r=1}^N \sum_{z=1}^N (V_{\text{Cell},r,s,z} - \bar{V}_{\text{Cell},r,s,z})^2}{N^3} \quad (3)$$

$$\text{Var}(V_0) = \frac{\sum_{r=1}^N \sum_{z=1}^N (V_{\text{Cell},r,s,z} - \bar{V}_{\text{Cell},r,s,z})^2}{N^2} \quad (4)$$

$$\text{Var}(b) = \frac{\sum_{s=1}^N (V_{\text{Cell},r,s,z} - \bar{V}_{\text{Cell},r,s,z})^2}{N} \quad (5)$$

$$\text{Var}(r) = \frac{\sum_{r=1}^N (V_{\text{Cell},r,s,z} - \bar{V}_{\text{Cell},r,s,z})^2}{N} \quad (6)$$

$$\text{Var}(\alpha) = \frac{\sum_{z=1}^N (V_{\text{Cell},r,s,z} - \bar{V}_{\text{Cell},r,s,z})^2}{N} \quad (7)$$

Fig. 4 represents the effect of each parameter on the voltage estimation. According to this figure, OCV and OL have the greatest impacts on the output voltage by almost 80% and 17% respectively. The CL has a minimal effect on the output of the PEMFC model and, from the statistical point of view, can be assumed as constant. However, constant assumption of the CL, which is related to the mass transport, makes the prediction of the real maximum power highly challenging. Fig. 5 shows the estimated maximum power of the fuel cell with and without consideration of the CL. As it is seen in this figure, the maximum power estimation without CL is not very precise. In this regard, all the

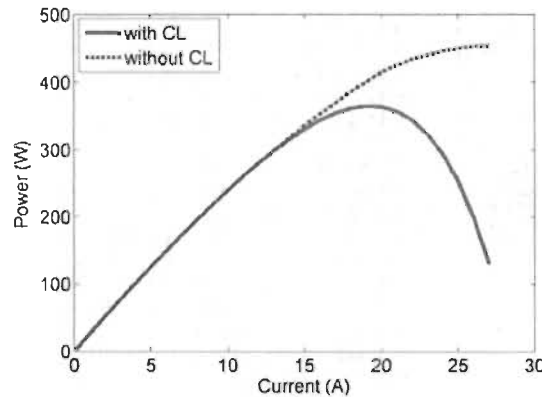


Fig. 5. Estimated PEMFC power curves at 5 °C with and without CL.

parameters of the model need to be estimated online by ARLS to enhance the accuracy of the outcomes.

2.2. Online identification algorithm

The PEMFC identification process is carried out in an online manner, where the experimental data, which are current and voltage, is used to update the PEMFC model parameters. In this context, recursive algorithms are suited to real-time applications since they can update the model as the experimental data comes in after each sample. Among a large number of recursive identification algorithms, Recursive Least Squares (RLS) is one of the most popular techniques that brings about interesting results for real-time application [59]. However, the classic RLS algorithm may lose its accuracy of estimation in case of tracking time-varying systems like PEMFCs [60]. In this paper, the estimator is required to track changes in a set of time-varying parameters. Hence a forgetting factor μ is considered to account for more recent measurements [61,62]. There are many ways to update the forgetting factor. The most adapted one to the needs of this paper is the Directional Forgetting factor that forgets the information only in the directions in which new information is gathered. The chosen forgetting factor assures the convergence of the estimations and helps to track significant changes in the parameters [60]. In addition, Bierman decomposition is used for the covariance matrix in order to guarantee a positive semi-definite function and avoid numerical instability [63]. The ARLS algorithm can be formulated as follows.

$$J(k) = \sum_{i=0}^k \beta^{k-i} e_i^2 \quad (8)$$

$$h(k) = [V_0(k), b(k), r(k), \alpha(k)] \quad (9)$$

$$x(k) = [1, \log(i_{\text{PEMFC}}), i_{\text{PEMFC}}, i_{\text{PEMFC}}^2 \log(1 - \beta(i_{\text{PEMFC}}))] \quad (10)$$

$$K(k+1) = \frac{P(k)x(k+1)}{1 + x(k+1)^T P(k)x(k+1)} \quad (11)$$

$$P(k+1) = P(k) - \frac{P(k)K(k+1)x(k+1)^T P(k)}{\mu(k)^{-1} + x(k+1)^T P(k)x(k+1)} \quad (12)$$

$$\mu(k+1) = \begin{cases} \beta(k+1) - \frac{1 - \beta(k+1)}{x(k+1)^T P(k)x(k+1)} & \text{if } x(k+1)^T P(k)x(k+1) > 0 \\ 1 & \text{if } x(k+1)^T P(k)x(k+1) = 0 \end{cases} \quad (13)$$

$$e(k+1) = Y(k+1) - x(k+1)^T h(k) \quad (14)$$

$$h(k+1) = h(k) + K(k+1)e(k+1) \quad (15)$$

where $J(k)$ is the objective function that should be minimized, $K(k)$ denotes the gain matrix, $P(k)$ is the covariance matrix of the estimated parameters, $h(k)$ is the vector that contains the estimated parameters, $x(k)$ is the data or regression vector, $e(k)$ is the prediction error and $\mu(k)$ is the directional forgetting factor. Eqs. (2)–(9) are solved recursively to define $h(k)$.

The ARLS algorithm is based on continuous updating of the model parameters $h(k)$. Therefore, the initial parameters $h(0)$ should be chosen close to the reality to avoid algorithm divergence. In this regard, a preprocessing of data is performed in this paper to avoid increasing the computational time or divergence and also get close to highly realistic results. The preprocessing of data is conducted by the Curve Fitting Toolbox™ of MATLAB software. This toolbox utilizes the least square methods to fit the data. Fitting requires a parametric model which can relate the real data to the predictor data. In this work, the employed fuel cell model is linear in coefficients. Therefore, linear least square, which minimizes the summed square of the difference between the observed response value and the fitted response value, is used to fit the model to experimental data. The utilized experimental data in the preprocessing stage comes from a conducted test at an initial

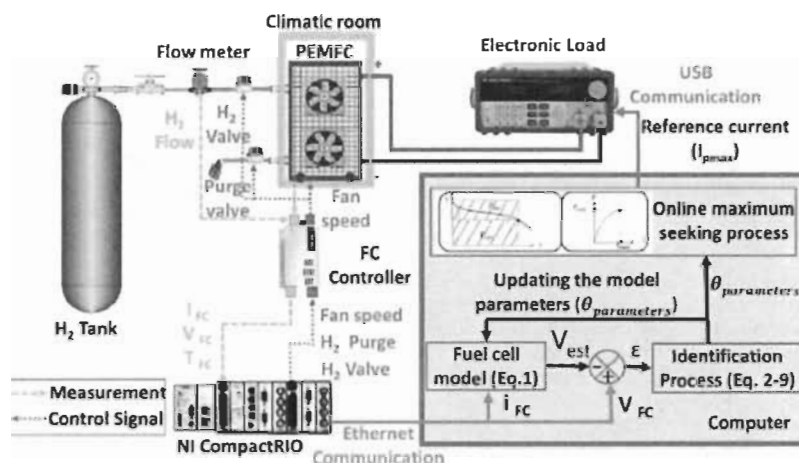


Fig. 6. Experimental test bench.

temperature of -20°C to get the polarization curve of the fuel cell, which is a proper representative of its behavior. The recursive estimation of the PEMFC parameters by the ARLS method is tested in simulation and proven to be efficient in terms of computational time and precision.

3. Experimental results discussion

3.1. Test bench

The test bench used to test and validate the adaptive cold start strategy is presented in Fig. 6. The test bench is developed at the UQTR Hydrogen Research Institute (HRI), and it is composed mainly of an open-cathode PEMFC with a nominal power of 500 W and an active area of 54 cm^2 . The PEMFC characteristics are presented in Table 1. The open-cathode PEMFC is self-humidified and air-cooled. The used fuel cell is called open-cathode PEMFC (or air-breathing PEMFC) because it includes 2 fans to supply the cathode with oxygen instead using compressed oxygen. Moreover, the fans are used to cool down the stack in case of overheating. The PEMFC fans speed controls the flow rate of air supplied to the cathode. The speed of the fans depends strongly on the

power delivered by the PEMFC and the stack temperature. At low temperatures, a high fans speed increases the flow rate of cold air, which cools the PEMFC and influences its cold start capability. Therefore, several tests have been conducted to identify the minimum fans speed that provide enough oxygen to the PEMFC for all of these power ranges. The minimum operating fans speed supplies the PEMFC with a constant air flow of 17 L/s . In the anode side, the PEMFC is equipped with 2 valves. The anode inlet valve allows feeding the PEMFC with dry hydrogen. The hydrogen flow rate changes with the power output, and it is usually between 0 and $11.67 \cdot 10^{-2}\text{ L/s}$. The anode outlet valve is used to purge the residual water during PEMFC operation. In addition, it was shown in literature that Nitrogen (N_2) circulates through the polymer-electrolyte membrane from the cathode air to the anode side, adding to the hydrogen gas in the anode channels [64]. The buildup of N_2 in the recirculating anode gas reduces the PEMFC performance [65]. Consequently, a portion of the hydrogen gas has to be purged to prevent excessive buildup of N_2 in the anode side. The anode side has to be purged recurrently in order to remove accumulated water and nitrogen. Therefore, the PEMFC is purged every 10 s for a purge duration of 10 ms in order to refill the anode volume with fresh hydrogen. The hydrogen exhaust flow during the purge depends on the pressure difference between the environment (1 bar) and the anode side (1.5 bar as advised by the manufacturer) and the state of the purge valve. In addition, the pressure difference between the anode and the cathode must not exceed 0.5 bar to avoid damaging the membrane. The control of the purge valve, fan speed, hydrogen valve and the acquisition of data (temperature, current, voltage, hydrogen flow) are performed through an embedded computer NI CompactRIO 9022. A programmable load manufactured by BK Precision with a maximum power of 1200 W is connected to the PEMFC in order to emulate the behavior of an automobile traction chain. The PEMFC being tested is placed inside an environmental chamber, which is used to set the start-up temperatures. It should be noted that the ARLS algorithm is developed in MATLAB and introduced in LabVIEW program via MathScript RT Module. In the first stage, the ARLS algorithm receives the PEMFC current and voltage data from the real PEMFC via Ethernet communication every 100 ms. In the second stage, the ARLS algorithm estimates the parameters, V_a , b , r and α . In the third stage, the estimated parameters are used to plot the power versus current curve and the current corresponded to the maximum power is identified and sent to the load via USB communication. The process is performed in real-time. It should be reminded that the employed PEMFC in the test bench cannot supply 500 W, as opposed to the mentioned rated power in the characteristics. It is due to the fact that this PEMFC has been used for some years and its maximum power

Table 1
PEMFC characteristics.

PEMFC technical specification	
Type of FC	95M
Rated Power	500 W
Number of cells	36
Active area	54 cm^2
Heat transfer surface	0.14 m^2
Thermal capacity	$690\text{ J/kg} \cdot ^{\circ}\text{K}$
Membrane thickness	$5 \cdot 10^{-3}\text{ m}$
Weight (with fan and casing)	12 kg
Size	$130 \times 220 \times 122\text{ mm}$
Humidification	Self-humidified
Rated performance	22 V at 23.5 A
Max current	35 A
Hydrogen pressure	0.5–2.6 bar (50–60 Lps)
Cathode pressure	1 bar
Rated H_2 consumption	7 L/min
Ambient temperature	$5\text{--}30^{\circ}\text{C}$
Max stack temperature	65°C
System efficiency	40% at 14 V
Cooling	Air (integrated cooling fan)
Reactant	Hydrogen and Air
Hydrogen purity	99.999% dry H_2

has decreased due to degradation. However, it can supply enough power for the purpose of this work.

3.2. Procedure

The experimental procedure for adaptive cold start strategy consists of three major steps: purging, cooling down, and startup. The purge duration (10 s) and cooling time (4 h) have been justified to ensure consistent cell conditions before the cold start.

1. The purge procedure is premised upon activating the purge valve for 10 s to evacuate the residual water after PEMFC shutdown. This purge procedure is effective in reducing liquid water and in improving the cold start performance.
2. Upon completing the purging step, the temperature inside the environmental chamber is set to the desired start-up temperatures to cool down the PEMFC for 4 h.
3. Once the cooling down step is completed, the control process is launched to warm up the PEMFC. The control process can be broken down into three steps. Firstly, the parameters of the PEMFC model are updated using ARLS algorithm to predict the PEMFC polarization curve and power curve during cold start. Secondly, the optimal operating current is obtained from the model. Lastly, the optimal current is applied to the real PEMFC system. The complete process is executed on-line until PEMFC temperature reaches the melting point of ice. The flowchart of the adaptive cold start strategy is represented in Fig. 7.

The PEMFC parameters such as hydrogen pressure, fan speed and purge time are chosen after a parametric study which allowed to identify the best starting conditions for PEMFC at low temperatures.

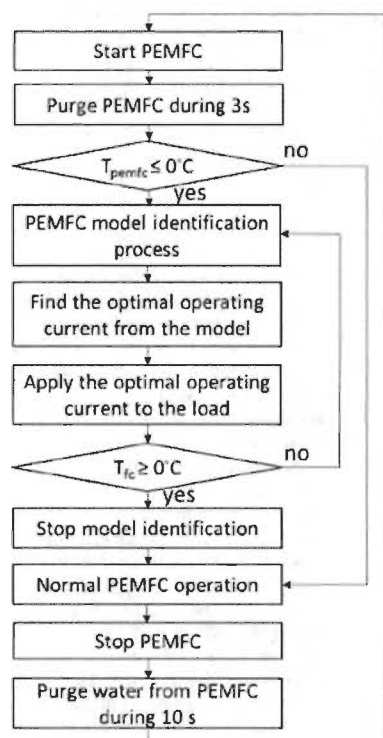


Fig. 7. Flowchart of adaptive cold start strategy.

4. Experimental results

The achieved results from the conducted tests on the developed adaptive cold start strategy are explored in this section. The first part of the analysis is related to the customization and validation of the utilized adaptive filter algorithm and suggested cold start strategy. In this part, the accuracy of voltage estimation as well as the evolution of the parameters and some other experimental characteristics of the PEMFC are represented. Moreover, the performance of the proposed adaptive cold start strategy is evaluated. The second part of the analysis deals with performing a comparative study. In this section, the outcomes of the proposed adaptive cold start strategy are compared with the results of the two most commonly investigated cold start strategies, namely Potentiostatic and Galvanostatic, in the literature.

4.1. Customization and validation

Since the proposed cold start strategy is based on power estimation, it must be ensured that ARLS algorithm is able to estimate PEMFC voltage close to the measured voltage. It should be noted that power is calculated by means of estimated voltage. In this respect, a random current profile is imposed to the PEMFC as shown in Fig. 8a. The measured and estimated voltage are compared in Fig. 8b. The percentage of estimation error, which is shown in Fig. 8c, confirms the adequate accuracy of ARLS algorithm in estimating the output voltage of the PEMFC.

Fig. 9 represents the conducted test to evaluate the performance of the suggested adaptive methodology for the PEMFC cold start. It should be noted that prior to performing this test, the same procedure as explained in Section 3.2 has been followed. This test has been carried out with the initial temperature of -20°C . According to Fig. 9, the temperature has reached the melting point, 0°C , at almost 50 s with an energy consumption of 201.87 J cm^{-2} . Looking more closely at Fig. 9, it can be observed that PEMFC optimum current increases during the first few seconds, almost five seconds, followed by a rapid drop, and then it remains almost stable. It is due to the fact that current density directly reflects the water and heat production rates which change significantly during the cold start process [16]. It should be noted that the current density is high and the membrane is dry with more water absorption in the beginning. Dry membrane decreases PEMFC performance, which is reflected from the rapid drop of PEMFC voltage in the beginning. Due to the deterioration of PEMFC performances, the algorithm decreases PEMFC current to follow PEMFC parameters variations. After the occurrence of the current drop at almost fifth second, the algorithm increases the current again. This increase is caused by the membrane hydration and temperature enhancement, which lowers the ohmic resistance and enhances the kinetics reaction. At the moment of ice

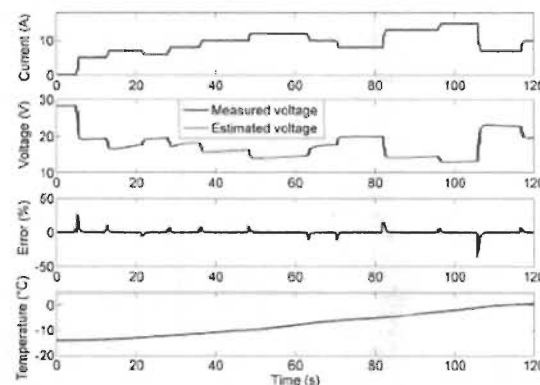


Fig. 8. Experimental validation of RLS.

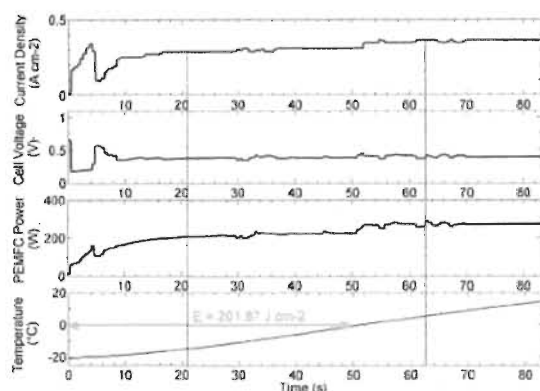


Fig. 9. Evolution of cell voltage, current density, PEMFC temperature and PEMFC power during adaptive cold start.

melting ($t = 52$ s), an increase in current density can also be observed, mainly due to the sudden change of ice and liquid volume fractions. Afterwards, the current density and cell voltage become relatively stable. For the adaptive cold start mode, the PEMFC performance improvement is caused by the membrane hydration and temperature increment.

Fig. 10 shows the variation of the parameters during the conducted adaptive cold start test. It can be stated that the employed ARLS algorithm is perfectly capable of tracing the time-varying parameters of the PEMFC. Indeed, these variations indicate that the selected semi-empirical model and the integrated adaptive filter are successfully dealing with the performance drifts of the PEMFC during the cold start.

One important point that needs to be investigated is the influence of temperature variation in the estimation of maximum power. In fact, a variation of temperature exerts a significant influence on the maximum deliverable power of the fuel cell, and hence it is highly important to have an accurate prediction of the fuel cell behavior while the operating temperature change. In this regard, two sets of parameters, which have been obtained by the parameter estimation method in two different operating temperatures, have been utilized to plot the polarization curves and maximum power curves of the fuel cell, as shown in Fig. 11. The first considered data is related to the temperature of -15°C at 21 s and the second one is for the temperature of 5°C at 63 s. These two sets of data have been collected to plot power and polarization curves. As expected from literature, an increase is seen in the amount of power when the temperature rises. It can be seen that the required current density for achieving the maximum power increases from 0.32 A cm^{-2}

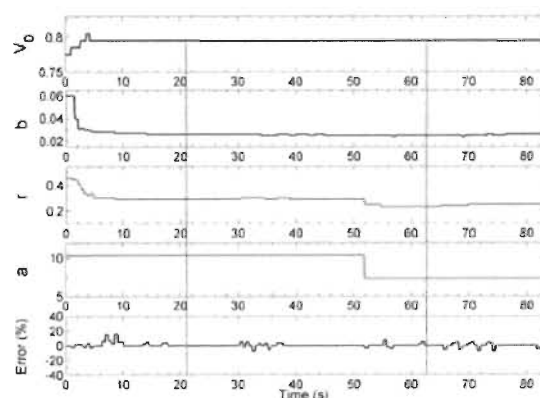


Fig. 10. Variation of estimated parameters during adaptive cold start.

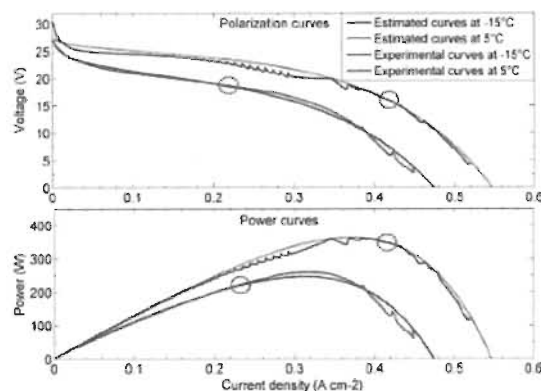


Fig. 11. Experimental and estimated PEMFC characteristic curves at -15°C and 5°C .

at -15°C , to reach 249 W , to 0.37 A cm^{-2} at 5°C , to attain 363 W . It can be inferred from the discussed result that the obtained parameters successfully provide the maximum power and characteristic curves which vary depending on the operating temperature.

Table 2 provides information on the values of the two sets of the collected data for evaluating the maximum power estimation at various temperatures. This table presents a good opportunity to analyze the evolution of membrane resistance (r) value. Actually, since the increase of the temperature favors the hydration of the membrane, it is observed that the resistance of the membrane decreases from $0.3\ \Omega$ to $0.23\ \Omega$ due to the temperature increase from -15°C to 5°C . The range of membrane resistance parameter is validated by the value of the slope of experimental polarization curve in the ohmic region.

Table 3 gives an account of the heating time and energy requirements for the adaptive cold start strategy from different initial temperatures. It indicates that a higher startup temperature decreases heating time and energy requirement. The heating time changes almost linearly with the startup temperature. The proposed cold start strategy can adapt to the variation of the operating conditions (Initial temperature, membrane humidity...) and the degradation of the PEMFC.

In the light of the investigated results, several advantages can be mentioned regarding the proposed adaptive cold start strategy. First of all, it is strikingly economical in terms of energy consumption. Moreover, it can satisfy the international PEMFC vehicle requirements which demand 50% of the PEMFC maximum power in less than 30 s for a cold start from -20°C [66]. This proposed adaptive cold start strategy is also independent of complex PEMFC modeling and provides a cold start solution adaptable to the state of the PEMFC. Another worth mentioning aspect of this strategy is maximizing heat flux and electrical power provided by the PEMFC while avoiding the PEMFC operation at low voltage regions. From an industrial point of view, it can be stated that the suggested adaptive cold start method is simple to implement in a real PEMFC system and requires minimal user intervention, which minimizes manipulation and parameterization errors.

4.2. Comparative study

Literature consideration shows that most of the existed cold start strategies are based on the well-known constant voltage (Potentiostatic)

Table 2
Two sets of fitting parameters collected at -15°C ($t = 21$ s) and 5°C ($t = 63$ s).

	V_0	b	r	a
-15°C	0.773	0.027	0.3	10.32
5°C	0.775	0.022	0.23	7.32

Table 3
Effect of initial temperature on cold start performances.

Temperatures	Heating time	Energy requirement
−6.7 °C	20.2 s	71.23 J cm ^{−2}
−10.4 °C	29.4 s	112.98 J cm ^{−2}
−13.5 °C	36.9 s	133.94 J cm ^{−2}
−20 °C	54 s	201.87 J cm ^{−2}

and constant current (Galvanostatic) modes. Contrary to the proposed adaptive strategy, Potentiostatic and Galvanostatic modes work with fixed cold start parameters (current or voltage) to promote heat generation during PEMFC cold start. To put the finishing touches on the performance evaluation of the suggested adaptive cold start strategy of this work, a comparative study has been carried out to illustrate the distinguishing features of the three mentioned strategies. The experimental procedure for Potentiostatic and Galvanostatic startups consist of three major steps. Purging and cooling down, which are similar to adaptive strategy procedure, and then demanding a constant current or voltage from the PEMFC. It is evident that solely the startup stage is different from adaptive strategy procedure. The Potentiostatic voltage value and Galvanostatic current value have been selected after performing several tests to ensure a good cold start performance. Current density is set to 222 mA cm^{−2} for Galvanostatic mode, and cell voltage is set to 0.38 V for Potentiostatic mode. It should be noted that current density can be at high levels during Galvanostatic start-up. However, when the current density is at its maximum, the output voltage drops to 0 which is not a practical operating voltage. For Potentiostatic start-up, a reasonably low but practical voltage of 0.38 V is used to ensure high current densities. Fig. 12 shows the results of the conducted tests based on the provided information about voltage and current levels for Galvanostatic and Potentiostatic startups. Fig. 12 demonstrates the evolution of voltage in Galvanostatic mode, which is related to the demand of 222 mA from the PEMFC, and current in Potentiostatic mode, which comes from the desired voltage level (0.38 V) in the PEMFC. Looking more closely at Fig. 12, it is observed that the current density depends strongly on the hydration of the membrane during Potentiostatic startup. In the beginning, the current density is low because the membrane is initially dry. Afterwards, due to the produced water in the first stage, the membrane is gradually hydrated, and its protonic resistance is decreased. This phenomenon favors the increase of the current and consequently the heat flux and the temperature increase considerably. However, the current density is independent of the hydration of the membrane during Galvanostatic mode since it is constant during cold start. Eq. (16) can explain the evolution of PEMFC temperature during Galvanostatic startup which increases slowly as a result

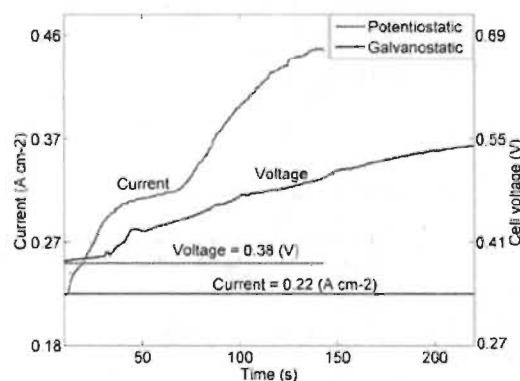


Fig. 12. Evolution of cell voltage and current density during Galvanostatic and Potentiostatic start-up.

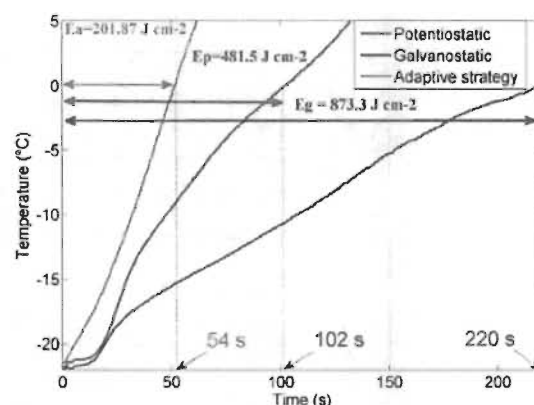


Fig. 13. Evolution of cell temperature during Galvanostatic, Potentiostatic and Adaptive cold start.

of declined heat flux caused by cell voltage increase.

$$Q_{\text{cell}} = \left(\frac{\Delta H}{2F} - V_{\text{PEMFC}} \right) I_{\text{PEMFC}} \quad (16)$$

Fig. 13 represents the corresponded temperature evolutions of each cold start technique. According to this figure, the melting point has been reached at 102 and 220 s in Potentiostatic and Galvanostatic modes respectively.

From the conducted test, it can be concluded that low current density in Galvanostatic startup prolongs the heating time of the PEMFC, which makes this solution less interesting for the cold start of PEMFC in a vehicular application. On the other hand, Potentiostatic startup provides a higher level of heat than Galvanostatic due to its high current density. However, the performance of Potentiostatic technique mainly depends on constant cell voltage, which affects greatly the evolution of current density and cell temperature. The value of this voltage depends on the parameters of the PEMFC and requires several tests to be identified.

Contrary to Potentiostatic and Galvanostatic techniques, the proposed adaptive cold start strategy copes with fuel cell parameters variations during cold start and keeps the current density at high levels, leading to PEMFC performance improvement caused by membrane hydration and temperature increment. This cold start strategy based on maximum power mode not only provides the PEMFC maximum power but also produces high reaction heat during cold start-up. Fig. 14 shows the comparison of the heating time and energy requirements of the different cold start strategies. It can be seen that heating time of Galvanostatic and Potentiostatic modes is much longer than the proposed adaptive cold start strategy. Moreover, energy consumption of adaptive

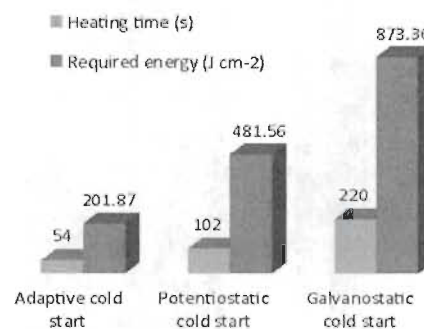


Fig. 14. Performance comparison of different cold start strategies.

cold start strategy is about 201.87 J cm^{-2} compared to 481.56 J cm^{-2} and 873.36 J cm^{-2} of the Potentiostatic and Galvanostatic approaches respectively. According to the comparison of the three cold start strategies, it can be concluded that adaptive cold start strategy is more advantageous than Potentiostatic and Galvanostatic strategy in terms of heating time, energy requirements. It is also evident that this adaptive strategy does not have the problem of adaptability and repeatability compared to its competitors.

5. Conclusion

In this paper, a new approach for PEMFC cold start has been proposed premised on online parameter identification. In this respect, a semi-empirical model is selected to predict the behavior of the PEMFC by means ARLS algorithm. To the best of authors' knowledge, this is the first proposed adaptive strategy for internal heating of a PEMFC during the cold start. The adaptive algorithm updates the model parameters in order to trace the performance drifts of the PEMFC due to degradation and operating conditions variation, and the model provides the characteristic curves of the PEMFC, such as polarization and power curves, in real-time. The maximum power point is determined with the help of an optimization algorithm from the power curve, and its corresponding power is demanded from the PEMFC during the cold start. It should be noted that the process of the cold start is performed based on purging the PEMFC at shutdown and heating it up at startup. The whole explained process of assigning the corresponding current to the maximum power is done during the startup stage at low temperature. The proposed adaptive strategy has been implemented in a developed test bench, and its performance has been compared to two renowned cold start techniques, namely Potentiostatic and Galvanostatic, in terms of heating time and energy consumption. The achieved experimental results confirm the improvement of over 50% regarding the defined comparison criteria. In addition, the existed startup techniques are based on a pre-calculated set of rules known in advance. However, the adaptive strategy constantly modifies these rules online according to measurements carried out on the real PEMFC. The implementation of the proposed adaptive cold start strategy is very convenient in a real PEMFC in vehicular application since it requires minimal user intervention.

The outcomes of this paper put forward the following directions for future studies:

- Integration of a thermal model into the employed voltage model of PEMFC to increase the precision of characteristics prediction.
- The application of the proposed strategy in other fuel cells, different technologies and power ranges, and the impact of the strategy on the PEMFC lifetime.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Bureau de l'efficacité et de l'innovation énergétique, Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec and in part by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

References

- [1] Jaguemont J, Boulon L, Dubé Y. A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures. *Appl Energy* 2016;164:99–114.
- [2] Wang Y, Chen KS, Mishler J, Chu SC, Adroher NC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 2013;88:981–1007.
- [3] Kandi Dayeni M, Soleymani M. Intelligent energy management of a fuel cell vehicle based on traffic condition recognition. *Clean Technol Environ Policy* 2016;18:1945–60.
- [4] Yan Q, Toghiani H, Lee Y-W, Liang K, Ganey H. Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components. *J Power Sources* 2006;160:1242–50.
- [5] Tabe Y, Saito M, Fukui K, Chikahisa T. Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources* 2012;208:366–73.
- [6] Hou J, Yi B, Yu H, Hao L, Song W, Fu Y, et al. Investigation of residual water effects on PEM fuel cell after cold start. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4503–9.
- [7] Oszcipok M, Riemann U, Kronenwett U, Kreiderer M, Zedda M. Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells. *J Power Sources* 2005;145:407–15.
- [8] Han K, Hong BK, Kim SH, Ahn BK, Lim TW. Influence of anisotropic bending stiffness of gas diffusion layers on the degradation behavior of polymer electrolyte membrane fuel cells under freezing conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:12452–64.
- [9] Schmittinger W, Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *J Power Sources* 2008;180:1–14.
- [10] Wan Z, Chung H, Shao S, Wang Y, Tang H. A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells. *Energies* 2014;7:3179–303.
- [11] He S, Mench MM. One-dimensional transient model for frost heave in polymer electrolyte fuel cells I. Physical model. *J Electrochem Soc* 2006;153:A1724–31.
- [12] Pei P, Chen H. Main factors affecting the lifetime of proton exchange membrane fuel cells in vehicle applications: a review. *Appl Energy* 2014;125:60–75.
- [13] Hao S, Cooper NJ, Smith TL, Park JW, Jiao K. Experimental investigation on PEM fuel cell cold start behavior containing porous metal foam as cathode flow distributor. *Appl Energy* 2017;203:101–14.
- [14] Wang J. System integration, durability and reliability of fuel cells: challenges and solutions. *Appl Energy* 2017;189:460–79.
- [15] Wang Y, Mukherjee PP, Mishler J, Mukundan R, Borup RL. Cold start of polymer electrolyte fuel cells: three-stage startup characterization. *Electrochimica Acta* 2010;2636–44.
- [16] Amamou AA, Kelouani S, Boulon L, Agbossou K. A comprehensive review of solutions and strategies for cold start of automotive proton exchange membrane fuel cells. *IEEE Access* 2016;4:4989–5002.
- [17] When WS, Meltzer MA, Masten DA. Fuel cell energy management system for cold environments system for cold environment. US Patent 6727013 B2; 2004.
- [18] Clingerman BJ, Kolodziej JR, Kilmer DS, Rapoport PS, Matthews DS, Kocha S, et al. Fuel cell system water management strategy for freeze capability. US Patent 2007/0298289 A1; 2007.
- [19] Pesaran AA, Kim G-H, Gonder JD. Department of National Renewable Energy, et al. PEM fuel cell freeze and rapid startup investigation. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2005.
- [20] Assarabowski RJ, Unkert WT, Bach LA, Grasso AP, Olsson BC. Method and apparatus for preventing water in fuel cell power plants from freezing during storage. US Patent 6797421 B2; 2004.
- [21] Jiang P, Wang C-Y. Potentiostatic start-up of PEMFCs from subzero temperatures. *J Electrochem Soc* 2008;155:B741–51.
- [22] Khandakoti M, Lee S, Mench MM. One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack. *J Power Sources* 2007;172:316–30.
- [23] Lin R, Weng Y, Lin X, Xiong F. Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:18369–78.
- [24] Du Q, Jia R, Luo Y, Chen J, Zhou Y, Jiao K. Maximum power cold start mode of proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:4390–400.
- [25] Zhou Y, Luo Y, Yu S, Jiao K. Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks. *J Power Sources* 2014;247:738–48.
- [26] Guo Q, Luo Y, Jiao K. Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:1004–15.
- [27] Youcai L, Sieluan X, Zhigang Y, Youcai L. Experiment and simulation study on cold start of automotive PEMFC. In: International conference on electric information and control engineering (ICEICE); 2011. p. 2166–2170.
- [28] Henao N, Kelouani S, Agbossou K, Dubé Y. Proton exchange membrane fuel cells cold startup global strategy for fuel cell plug-in hybrid electric vehicle. *J Power Sources* 2012;220:31–41.
- [29] Sundaresan M, Moore RM. Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup. *J Power Sources* 2005;145:534–45.
- [30] Lin R, Weng Y, Li Y, Lin X, Xu S, Ma J. Internal behavior of segmented fuel cell during cold start. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:16025–35.
- [31] Ahluwalia RK, Wang X. Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures. *J Power Sources* 2006;162:502–12.
- [32] Jiang P, Wang CY, Chen KS. Current ramping: a strategy for rapid start-up of PEMFCs from subfreezing environment. *J Electrochem Soc* 2010;157:B342–7.
- [33] Jiao K, Alacfour BE, Karimi G, Li X. Cold start characteristics of proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:11832–45.
- [34] Jiao K, Alacfour BE, Karimi G, Li X. Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell during cold start processes. *Electrochimica Acta* 2011;56:2967–82.
- [35] Hishinuma Y, Chikahisa T, Kagami F, Ogawa T. The design and performance of a PEMFC at a temperature below freezing. *JSMI Int J Ser B Fluids Therm Eng* 2004;47:235–41.
- [36] Gwak G, Ju H. A rapid start-up strategy for polymer electrolyte fuel cells at subzero temperatures based on control of the operating current density. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:11989–97.
- [37] Amamou A, Boulon L, Kelouani S, Agbossou K, Sicard P. Thermal management strategies for cold start of automotive PEMFC. In: Vehicle power and propulsion conference (VPPC), IEEE; 2015. p. 1–6.

- [38] Hwang J.M. Thermal control and performance assessment of a proton exchange membrane fuel cell generator. *Appl Energy* 2013;108:184–93.
- [39] Al-Othman AK, Ahmed NA, Al-Fares FS, Al-Sharidah MJ. Parameter identification of PEM fuel cell using quantum-based optimization method. *Arab J Sci Eng* 2015;40:2619–28.
- [40] Correa JM, Farret PA, Canha LN, Sinoes MG. An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach. *IEEE Trans Ind Electron* 2004;51:1103–12.
- [41] Bizon N. On tracking robustness in adaptive extremum seeking control of the fuel cell power plants. *Appl Energy* 2010;87:3115–30.
- [42] Ettihir K, Boulon L, Agbossou K. Energy management strategy for a fuel cell hybrid vehicle based on maximum efficiency and maximum power identification. Available: *IEEE Electr Syst Transp* 2017;6(4):261–8.
- [43] Hirakata S, Hara M, Kakimura K, Uchida M, Tryk DA, Uchida H, et al. Investigation of the effect of a hydrophilic layer in the gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell on the cell performance and cold start behaviour. *Electrochimica Acta* 2014;120:240–7.
- [44] Ettihir K, Higuera Cano M, Boulon L, Agbossou K. Design of an adaptive EMS for fuel cell vehicles. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:1481–9.
- [45] Cheng J, Zhang G. Parameter fitting of PEMFC models based on adaptive differential evolution. *Int J Electr Power Energy Syst* 2014;62:189–98.
- [46] San Z, Wang N, Bi Y, Srinivasan D. Parameter identification of PEMFC model based on hybrid adaptive differential evolution algorithm. *Energy* 2015;96:1334–41.
- [47] Salim R, Nabag M, Noura H, Fardoun A. The parameter identification of the Nexa 1.2 kW PEMFCs model using particle swarm optimization. *Renew Energy* 2015;82:26–34.
- [48] Hühnel C, Aul V, Horn J. Online identification of an electric PEMFC model for power control by NMPC. In: 20th international conference on methods and models in automation and robotics (MMAR); 2015. p. 133–8.
- [49] Restrepo C, Konjedic T, Garces A, Calvente J, Giral R. Identification of a proton-exchange membrane fuel cell's model parameters by means of an evolution strategy. *IEEE Trans Ind Inf* 2015;11:548–59.
- [50] Askarzadeh A, Rezaei A. An innovative global harmony search algorithm for parameter identification of a PEM fuel cell model. *IEEE Trans Ind Electron* 2012;59:3473–80.
- [51] Kekouwani S, Adegnon K, Agbossou K, Dube Y. Online system identification and adaptive control for PEM fuel cell maximum efficiency tracking. *IEEE Trans Energy Convers* 2012;27:580–92.
- [52] Tang HY, Santamaria AD, Bachman J, Park JW. Vacuum-assisted drying of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Appl Energy* 2013;107:264–70.
- [53] Tairi K, Wang C-Y, Tabuchi Y. Water removal from a PEFC during gas purge. *Electrochim Acta* 2006;53:6337–43.
- [54] Ko J, Ju H. Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells. *Appl Energy* 2012;94:364–74.
- [55] Ettihir K, Boulon L, Becherif M, Agbossou K, Ramadan HS. Online identification of semi-empirical model parameters for PEMFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:21165–76.
- [56] Jiao K, Li X. Three-dimensional multiphase modeling of cold start processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim Acta* 2009;54:6876–91.
- [57] Squadrino G, Maggio G, Passalacqua E, Lufrano F, Patti A. An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour. *J Appl Electrochem* 1999;29:1449–55.
- [58] Pisani L, Murgia G, Valentini M, D'Aguanno B. A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources* 2002;108:192–203.
- [59] Seborg DE, Edgar T, Shah S. Adaptive control strategies for process control: a survey. *AIChE J* 1986;32:881–913.
- [60] Navrátil P, Bobál V. Recursive identification algorithms library. In: Proceedings 17th international conference on process control; 2009. p. 516–23.
- [61] Cao L, Schwartz H. A directional forgetting algorithm based on the decomposition of the information matrix. *Automatica* 2000;36:1725–31.
- [62] Ettihir K, Boulon L, Agbossou K. Optimization-based energy management strategy for a fuel cell/battery hybrid power system. *Appl Energy* 2016;163:142–53.
- [63] Bierman GJ. Measurement updating using the U-D factorization. In: *IEEE Conference on decision and control including the 14th symposium on adaptive processes*; 1975. p. 337–46.
- [64] Alhussaini RK, Wang X. Buildup of nitrogen in direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cell stacks. *J Power Sources* 2007;171:63–71.
- [65] Strahl S, Husar A, Riera J. Experimental study of hydrogen purge effects on performance and efficiency of an open-cathode Proton Exchange Membrane fuel cell system. *J Power Sources* 2014;248:474–82.
- [66] U.S. D.O. ENERGY. Multi-year research, development, and demonstration plan. USA: E.E.A.R. Energy; 2016. p. 3.4–17.

3. Conférence : Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE [12]

Thermal management strategies for cold start of automotive PEMFC

A. Amamou¹, L. Boulon^{1,2}, S. Kelouwani¹, K. Agbossou^{1,2}, P. Sicard²

¹Institut de Recherche sur l'Hydrogène

²Groupe de Recherche en Électronique Industrielle
Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, Canada
Loic.Boulon@uqtr.ca

Abstract— This paper presents a comparison between two thermal management strategies for cold startup of automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). A sub-freezing thermal model is developed with Energetic Macroscopic Representation (EMR) to evaluate power, energy and heating time requirements for the *Keep-Warm* and the *Thaw at Start* strategies. The modeling results establish relationships between the ambient temperature and parking time, and the cold startup time and energy requirement.

Index Terms — Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Hybrid Electric Vehicle, thermal management strategies, cold startup, Energetic Macroscopic Representation.

I. INTRODUCTION

Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) offer interesting characteristics (in terms of efficiency, power density, dynamic and operating temperature), which makes it a promising power source for hybrid vehicles. Thus, the Hybrid Electric Vehicle (HEV) with a PEMFC and a battery pack (FC-HEV) is a promising ecofriendly technology; however, one of the concerns for commercialization is fast startup of PEMFC at extremely low temperatures as in some northern countries. It was shown that the PEMFC suffers important component damages and performance degradation under these conditions because of the frozen water residues [1-3]. In other studies, it was found that the general thermal behavior and the efficiency of the fuel cell in subfreezing temperatures can be considerably improved by heating up the stack [4].

Many research studies investigated this issue and suggested different solutions that can be divided into two main methods: Internal heating and external heating.

The internal heating processes include the use of the heat generated by the exothermic chemical reaction between hydrogen and oxygen in the anode and cathode chambers [5], [6]. This method can generate rapidly a large amount of high quality heat; however, it adversely affects fuel economy [7].

Other studies use external heat methods such as hot air forced ventilation using a compressor [8], [9] and also waste heat from the fuel cell [7] as well as external fluid based warm-up systems [10]. These methods can warm up all the fuel cell components,

yet each one of them has drawbacks: there is not much heating power derived from forced ventilation, heating time is relatively long when waste heat is used [7] and the external fluid warm up systems require a high amount of energy extracted from the battery [11]. These solutions generally use one of two strategies, namely the *Keep-Warm* and the *Thaw at Start* strategies.

The *Keep-Warm* strategy [7], [12-14] consists in keeping the system warm to prevent freezing. This strategy potentially prevents damages caused through freeze and warm-up cycles. Moreover Sasmito et al. [3] and Lin et al. [15] demonstrated that thermal insulation is very important to keep the stack temperature above the minimum operating temperature (T_{kmin}) for a long time period and thus to minimize energy consumption during parking time. However, thermal insulation increases stack weight and volume, which adversely impact the vehicle performance and cost [7].

The *Thaw at Start* strategy [7], [16], [17] requires a high power source that enables the heating-up of the stack at startup. Haas et al. [18] and Ko et al. [19] showed that in order to minimize the energy consumption for *Thaw at Start* strategy and avoid FC damage from ice expansion during freezing, it is important to remove water from the FC by dry purge during shutdown; therefore it is necessary to quickly re-humidify the fuel cell membrane at startup.

The objective of this paper is to provide a comparison of energy and startup time requirements between these two strategies. We consider a system composed of a battery pack, a PEMFC and an external heat source, modeled by a heat exchanger and an anti-freeze fluid (a mixture of water and glycol). Energetic Macroscopic Representation (EMR) is used to represent the model.

II. MODEL DEVELOPMENT

The studied system is composed of a PEM fuel cell, a battery and a warm-up system. The heat transfers are ensured by an exchanger and an anti-freeze fluid pumped through a fluid circuit to heat up the stack (Fig. 1).

The model is divided into two parts: an electrical model describing the electric power supply of the heat exchanger and a thermal model describing the heat transfers between the heater, the heat exchanger fluid, the stack and the environment.

From an electrical point of view, the PEMFC is connected to the battery with a serial topology in order to propel the vehicle. Nevertheless, the power propulsion system is not considered in this paper.

The Energetic Macroscopic Representation (EMR) formalism [20] has been chosen to highlight energetic properties of power systems for an easy deduction of their control schemes. EMR is a graphical description based on a cognitive systemic approach and on physical causality.

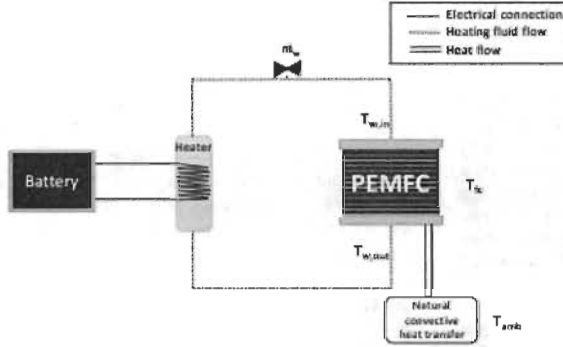


Fig. 1. Warm-up system and PEMFC.

A. Electrical model

V is defined as the battery output voltage and it is dependent on battery Open Circuit Voltage (OCV), the delivered current (i) and the voltage drop in the internal ohmic resistance (r).

$$V = OCV - r i \quad (1)$$

Cold weather affects fuel cell performances as well as battery efficiency. Subfreezing temperatures increase the internal resistance and lowers the capacity of the battery. Thus, it reduces the amount of energy extracted and power capability; thereby, it is an issue that needs to be investigated [21].

At Hydrogen Research Institute, a model of Lithium cell operating in cold conditions was developed. Jaguemont et al. [22], [23] showed that the discharging time and energy delivered are reduced at low temperatures (TABLE I).

TABLE I. OUTPUTS CHARACTERISTICS OF THE LITHIUM CELL AT LOW TEMPERATURES [22]

Test temperature	Test characteristics			
	Max temperature measured of the cell (°C)	Discharging time (s)	Energy delivered (Wh)	Discharging current (A)
25°C	31.63	7022	302	50
	38.25	3541	293	100
	52.20	1213	276	300
0°C	9.62	6206	238	50
	11.45	3132	233	100
	24.74	1096	231	300
-10°C	-0.62	6264	225	50
	8.75	3217	226	100
	18.89	1084	212	300
-20°C	-13.75	5491	183	50
	-7.78	3198	215	100

In our study, there are 32 connected batteries and the amount of energy delivered by the Lithium batteries listed in TABLE I in subfreezing temperatures satisfies our requirements to power the warm-up system. The other characteristics of the battery considered in this paper are listed in TABLE II.

TABLE II. BATTERY CHARACTERISTICS

Nominal voltage	3.2 V	
Max. discharging current	Consistent current	≤ 300
	Impulse current	≤ 1000
Internal resistance	1.8 mΩ	
Working temperature	[-20°C ; 65°C]	

The battery EMR pictogram is an oval element, with current as input and voltage as output, as depicted in Fig. 2.

In order to represent the model with ERM, power must be the result of the multiplication of an action variable and a reaction variable. To satisfy this condition, the entropy flow ΔS which is a variable related to temperature, is used. This latter is coherent with ERM because the result of multiplication of this variable and temperature equals power [24].

The entropy flow ΔS_{he} [25] represents the heating element power and is modeled by (2) where R , T_w and i_{ch} are the heat exchanger resistance, the fluid temperature and the heat exchanger current, respectively. It is represented by a multi physics converter that ensures the energy conversion between the electrical and thermal parts (Fig. 2).

$$\Delta S_{he} = \frac{R i_{ch}^2}{T_w} \quad (2)$$

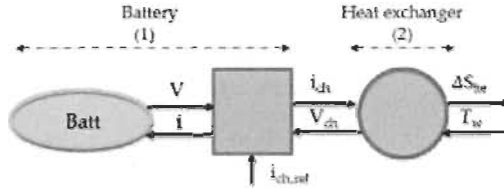


Fig. 2. EMR of the electrical part.

B. Thermal model

The PEM fuel cell stack is composed of 23 cells. Once again, the electric behavior is not considered and the stack is only represented by a thermal model. The warm-up system enables the control of the stack temperature and the present thermal model is developed based on previous works [10] and using the following assumptions:

- The thermal model of PEMFC is represented by the average specific heat capacity (C_{fc}) and the heating thermal mass (m_{fc});
- The maximum heating power of the warm-up system is 5 kW;
- The flow rate of the liquid is constant ;
- The initial temperature of the fluid, the stack and the environment are known.

Fuel cell properties and heat transfer parameters are listed in TABLE III.

TABLE III. FUEL CELL PROPERTIES AND HEAT TRANSFER PARAMETERS

Parameters		Values
Fuel cell	N	23 cells
	m_{fc}	12 [kg]
	C_{fc}	700 [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
	$T_{fc,min}$	5°C
	$T_{fc,max}$	60°C
Natural convection	h_{nc}	5 [$W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$]
	S_{nc}	0.24 [m^2]
Water forced convection	C_w	4200 [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
	m_w	7.2 [kg]
	h_{cw}	1934 [$W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$]
	S_{cw}	0.5962 [m^2]
	m_a	0.055 [$kg \cdot s^{-1}$]

The system is modeled by these differential linear equations:

$$\begin{cases} T_w = T_{w0} + \frac{1}{m_w C_w} \int (\Delta S_{he} - \Delta S_w) T_w dt & (3) \\ T_{fc} = T_{fc0} + \frac{1}{m_{fc} C_{fc}} \int (\Delta S_{w2} - \Delta S_{amb}) T_{fc} dt & (4) \end{cases}$$

where m_{fc} , C_{fc} , m_w , C_w , T_{w0} , T_{fc0} and T_{fc} are the fuel cell mass, the average specific heat coefficient of the fuel cell, the fluid mass, the average specific heat coefficient of the fluid, the initial temperature of fluid, the initial temperature of fuel cell, and the fuel cell temperature, respectively. The entropy flows ΔS_w and ΔS_{w2} represent the heat transferred into the heating fluid (5), (6) and ΔS_{amb} represents the heat flow between the fuel cell and its environment (7).

$$\begin{cases} \Delta S_w = \frac{K_w}{T_w} (T_w - T_{fc}) & (5) \\ \Delta S_{w2} = \frac{K_w}{T_{fc}} (T_w - T_{fc}) & (6) \end{cases}$$

$$\text{with } K_w = \dot{m}_w C_w \left[1 - \exp\left(\frac{-h_{cw} S_{cw}}{\dot{m}_w C_w}\right) \right]$$

where h_{cw} , S_{cw} and \dot{m}_w represent the forced convection heat transfer coefficient, the heat transfer surface and the fluid mass flow rate, respectively.

$$\Delta S_{amb} = \frac{h_{nc} S_{nc}}{T_{fc}} (T_{fc} - T_{amb}) \quad (7)$$

where S_{nc} , h_{nc} and T_{amb} are the heat transfer surface between the environment and the stack, the natural convective heat transfer coefficient and the ambient temperature, respectively.

The analytical thermal model is modeled by EMR, as seen in Fig. 3.

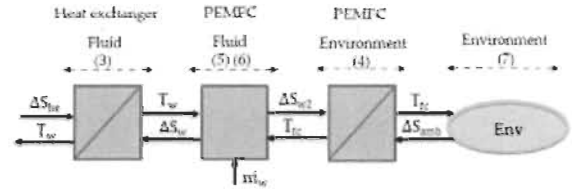


Fig. 3. EMR of the thermal part.

C. Global EMR of thermal management system

Once the complete model is represented in EMR (Fig. 4), a control structure must be established. First, the system control loops are defined and then the inversion principle is used. It consists of inverting the model blocks to control the system variables. Finally, the PEMFC temperature T_{fc} is controlled by acting on the heat exchanger current (i_{ch}).

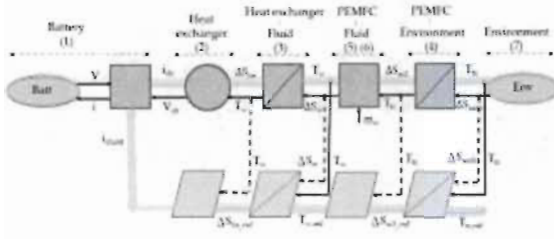


Fig. 4. Global EMR of thermal management system.

III. THERMAL MANAGEMENT STRATEGY

Every fuel cell has its temperature operating range: $T_{f,min} < T_{fc} < T_{f,max}$, which is provided by the fuel cell manufacturer, where $T_{f,min}$ and $T_{f,max}$ represent respectively the minimum operating temperature and the maximum operating temperature. If the fuel cell temperature is below $T_{f,min}$, it is recommended to heat up the stack in order to avoid ice build-up and possible physical damages to the cell.

An external source (heat exchanger) is used to rise the cell temperature from subfreezing to $T_{f,min}$ but once we reach $T_{f,min}$, it would be more energy wise to use the exothermic reaction inside the stack to reach $T_{f,max}$ [11]. In this paper we focus on the temperature range from subfreezing to $T_{f,min}$.

Our model, described previously, allows to determine the heating time and the energetic requirements of the two strategies:

- The Keep-Warm strategy keeps T_{fc} around $T_{f,min}$ during parking time to avoid freezing (Fig. 5) [7];
- The Thaw at Start strategy requests rapid heat-up to reach $T_{f,min}$ during startup (Fig. 5) [7].

Fig. 5 shows the actual variation of T_{fc} with time when the vehicle is stored at -20°C ambient temperature for both strategies.

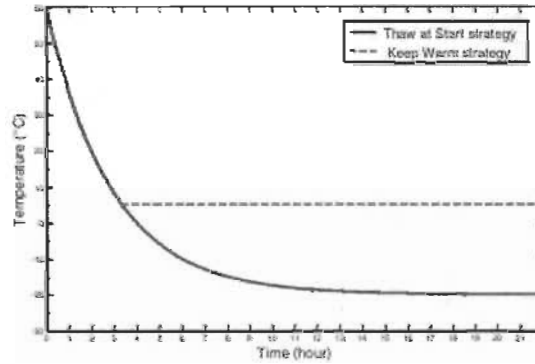


Fig. 5. Fuel cell temperature evolution after shutdown for both strategies.

IV. SIMULATION RESULTS

In this section, the EMR model is used to investigate the advantages and disadvantages of external heating strategies in subfreezing temperature.

To determine the heating time, power and energy requirements for both strategies proposed in this paper, two different scenarios are considered:

- For the first strategy, initial stack temperature, fluid temperature and ambient temperature are fixed and the established model is used to determine the power and energy requirements to keep T_{fc} around $T_{f,min}$ during parking time;
- In the second strategy, the ambient temperature is fixed; we assume that the system starts at the given cold soaked temperature and the model determines the energy and heating time requirements to reach $T_{f,min}$.

For the Keep-warm strategy, a low heating power (383 W) is required to keep T_{fc} around $T_{f,min}$ at -20°C , while the other strategy requires high heating power (5 kW) to raise T_{fc} from subfreezing temperature to $T_{f,min}$.

Fig. 6 provides a comparison of energy requirement evolution curves during cold startup from -20°C . The blue curve shows that energy requirement for Thaw at Start strategy depends only on the initial stack temperature and does not vary with vehicle storage time. The red curve shows a positive slope that can be explained by the fact that the Keep-Warm strategy continuously requires energy.

As seen in Fig. 6, there is a break-even parking duration (D) where the Thaw at Start strategy becomes more advantageous than the other one in term of energy consumption.

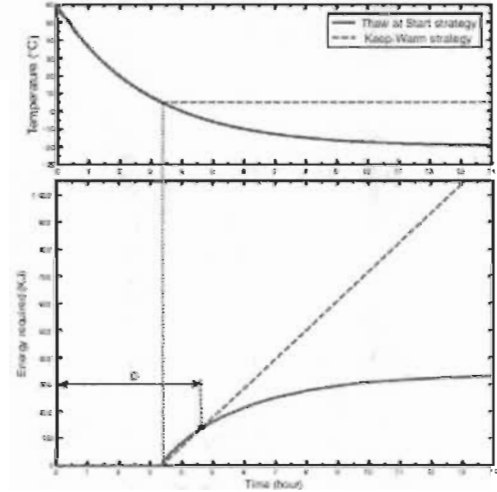


Fig. 6. Comparison of energy consumption between Thaw at Start and Keep-Warm strategies at -20°C .

To carefully investigate the energy requirement for both strategies, simulations are rerun with different ambient temperatures.

The total cumulative energy consumption is affected directly by the ambient temperature and Fig. 7 shows that a higher temperature provides a significant increase in D (by roughly 15 hours for an ambient temperature rising from -20°C to 0°C). Then D is highly dependent on the ambient temperature.

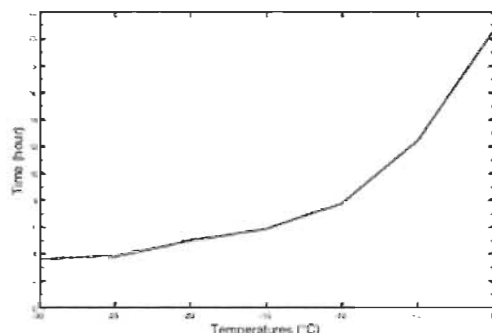


Fig. 7. The break-even parking duration (D) evolution curve for various ambient temperatures

In this study, it is assumed that once T_f reaches T_{fmin} , the fuel cell can start. The Keep-Warm strategy does not allow the stack to freeze and T_f remains in its temperature operating range. For the Thaw at Start strategy, high power heat is required at startup to increase T_f up to T_{fmin} during a certain heating time (t_i).

Fig. 8 shows the t_i evolution curve for different ambient temperatures. Decreasing T_{amb} provides a significant increase in t_i (by roughly 101 seconds for an ambient temperature drop from 0°C to -40°C). We conclude that t_i highly depends on the heating power, the stack's thermal mass and ambient temperature. Obviously, the Keep Warm strategy is always more advantageous in term of cold startup time.

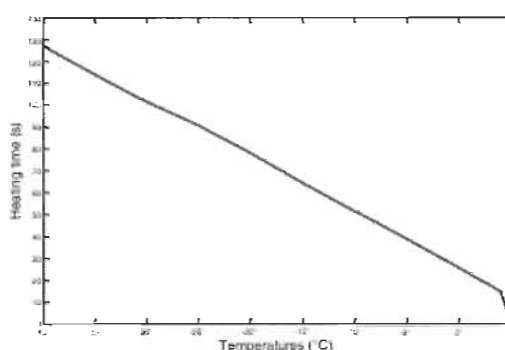


Fig. 8. Heating time evolution of Thaw at Start strategy for different ambient temperatures.

V. CONCLUSION

The main focus of this study is to present a thermal management system model that allows the comparison of energy, power and heating time requirements for the Keep-Warm and Thaw at Start strategies.

The Keep Warm strategy prevents the freezing of the stack; this is ensured by a control and sensing system that manages energy consumption during parking. This method needs a continuous supply of low power energy.

The Thaw at Start strategy does not consume energy during vehicle parking but does require high power heat for rapid startup of frozen PEMFC.

Simulation results show that the Keep-Warm strategy is more effective for a short parking time and for mild sub-freezing temperatures but becomes inefficient for long parking time. The Thaw at Start strategy requires less energy for long parking time, yet, requests high-power and significant time to start.

As a result of our analysis, we conclude that ambient temperature, stack's thermal mass and parking time are the most important factors affecting the cold startup time and energy requirements for both strategies and since none of these strategies is ideal on all levels, the combination of both will provide the most promising solution for cold startup of fuel cells.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by "Bureau de l'efficacité et de l'innovation énergétiques, Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec" and by Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

REFERENCES

- [1] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, and F. Xiong, "Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 18369-18378, 2014.
- [2] Z. Wan, H. Chang, S. Shu, Y. Wang, and H. Tang, "A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Energies*, vol. 7, pp. 3179-3203, 2014.
- [3] A.P. Sasmito, T. Shamir, and A.S. Mujumdar, "Passive thermal management for PEM fuel cell stack under cold weather condition using phase change materials (PCM)," *Applied Thermal Engineering*, vol. 58, pp. 615-625, 2013.
- [4] M. Sundaresan and R.M. Moore, "Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 534-545, 2005.
- [5] J.A. Reek and L.B. Plant, "Cold start-up of a PEM fuel cell," U.S. Patent 6358638 B1, 2002.
- [6] K. Korytníkov and P. Novák, "Method and apparatus for cold-starting a PEM fuel cell (PEMFC), and PEM fuel cell system," U.S. Patent 20050227126 A1, 2005.
- [7] A.A. Pesaras, G.-H. Kim, and J.D. Gonder, "PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation," *National Renewable Energy Laboratory*, 2005.

- [8] C.A. Reiser, "Battery-boosted, rapid startup of frozen fuel cell," U.S. Patent 6777115 B2, 2004.
- [9] W.S. Wheat, M.A. Meltser, and D.A. Masten, "Fuel cell energy management system for cold environments," U.S. Patent 6727013 B2, 2004.
- [10] N. Henao, S. Kelouwani, K. Aghossou, and Y. Dubé, "PEMFC low temperature startup for electric vehicle," in IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference), 2012, pp. 2977-2982.
- [11] N. Henao, S. Kelouwani, K. Aghossou, and Y. Dubé, "Proton exchange membrane fuel cells cold startup global strategy for fuel cell plug-in hybrid electric vehicle," *Journal of Power Sources*, vol. 220, pp. 31-41, 2012.
- [12] K. Wakabayashi and Y. Iwasaki, "Freeze protected fuel cell system," Eur. Patent 1414090 A1, 2004.
- [13] D.G. Converse and F.J. Mueller, "Saturated vapor block for frozen fuel cell power plant," WO. Patent 2010036253 A1, 2010.
- [14] N. Fujita, K. Horio, T. Matsumoto, N. Yoshida, K. Kurita, S. Sakaguchi, et al., "Fuel cell system and method of controlling the same fuel cell system," U.S. Patent 7976999 B2, 2011.
- [15] B. Lin, "Thermal control of fuel cell for improved cold start," U.S. Patent 7534511 B2, 2009.
- [16] S.D. Burch, B.J. Clingerman, A.B. Alp, D.A. Arthur, D. Wexel, and M. Fasse, "Fuel cell startup method for fast freeze startup," U.S. Patent 8835065 B2, 2014.
- [17] Y. Zhou, Y. Luo, S. Yu, and K. Jiao, "Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 738-748, 2014.
- [18] H. Haas, S. Chor, L.I. Cosacescu, R. Rahmani, and C. Richards, "Systems and methods for fuel cell shutdown," U.S. Patent 20060121322 A1, 2006.
- [19] J. Ko and H. Ju, "Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells," *Applied Energy*, vol. 94, pp. 364-374, 2012.
- [20] A. Bouscayrol, M. Pietrzak-David, P. Delarue, R. Pena-Eguiluz, P.E. Vidal, and X. Kestelyn, "Weighted Control of Traction Drives With Parallel-Connected AC Machines," *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 53, pp. 1799-1806, 2006.
- [21] S.S. Zhang, K. Xu, and T.R. Jow, "A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery," *Electrochemistry Communications*, vol. 4, pp. 928-932, 2002.
- [22] J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé, and D. Poudrier, "Low Temperature Discharge Cycle Tests for a Lithium Ion Cell," in *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2014 IEEE, 2014, pp. 1-6.
- [23] J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé, "Characterization and modeling of a Hybrid Electric Vehicle Lithium - Ion Battery at Low Temperatures," *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, Early access article, 2015.
- [24] L. Boulon, K. Aghossou, D. Hissel, P. Sicard, A. Bouscayrol, and M. C. Pera, "A macroscopic PEM fuel cell model including water phenomena for vehicle simulation," *Renewable Energy*, vol. 46, pp. 81-91, 10// 2012.
- [25] L. Boulon, D. Hissel, A. Bouscayrol, and M.C. Pera, "From Modeling to Control of a PEM Fuel Cell Using Energetic Macroscopic Representation," *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 57, pp. 1882-1891, 2010.

4. Conférence : International Conference on Industrial Technology (ICIT), IEEE [125]

Comparison of self cold start strategies of automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cell

A. Amamou^{1,2,3}, L. Boulon^{1,2,4}, S. Kelouwani^{1,2,5}

¹Hydrogen Research Institute

²Université du Québec à Trois-Rivières

Trois-Rivières, Canada

³Ali.amamou@uqtr.ca

⁴Loic.Boulon@uqtr.ca

⁵Soussa.kelouwani@uqtr.ca

Abstract—This paper presents an experimental comparison between two self-cold start strategies of automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells. The compared strategies are the most commonly studied ones based on constant voltage and constant current modes, and they are the most effective regarding the energy consumption and system cost. Experimental results show that constant voltage strategy is more advantageous than the constant current strategy in terms of heating time and energy consumption. Nevertheless, constant voltage strategy does not adapt to the variation of operating conditions which creates a problem of repeatability.

Keywords—cold start; Proton Exchange Membrane Fuel Cell; experimental approach; constant current; constant voltage

I. INTRODUCTION

Successful startup of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) from subfreezing temperatures is one of the remaining technical challenges for their automotive use. The main cold start problem is water freezing. If the generated heat is not sufficient to raise stack temperature above freezing point, the residual water produced at the cathode through the electrochemical reaction could freeze and lead to ice formation under subfreezing temperatures [1]. The formed ice blocks oxygen flow and slows the oxidation reaction at the cathode [2-4]. These phenomena cause a significant voltage drop, and thus prevent the cold start, in addition to accelerating the PEMFC degradation [5-7]. In order to solve this problem, recent studies [8-11] suggest purging the stack at shutdown and heating it at start-up. In this proposed strategy, using the heat generated internally by the stack during the exothermic reaction was evidenced to be more profitable in terms of required energy and cost than using external heating source (Fig. 1)[12]. After exploring the different self-cold start solutions, it has been concluded that the solutions based on constant voltage and constant current modes are the most efficient regarding the energy consumption and system cost [12]. In this context, Hishinuma et al. [13] and Lin et al. [10] presented a self-cold start strategy based on a purge procedure at shutdown and the constant current mode at startup. This strategy is unfortunately limited. It is inoperative below -5°C

temperatures. To raise the heat flux supplied by the constant current mode, Guo, Luo and Jiao [14] suggest to introduce an H₂/O₂ mixture on the anode side to supply a PEMFC cold start from -20 °C. This strategy is expensive regarding the energy consumption, and is influenced by many parameters, mainly, the membrane hydration, temperature and PEMFC degradation. There is another self-cold startup strategy in which water content in the membrane is reduced at shutdown and constant voltage mode is employed at start-up [1, 15-17]. This strategy is operative at a wider temperature range that can reach up to -20 °C. Yet, its efficiency is influenced by the internal PEMFC parameters. The various research projects that propose a constant voltage or constant current start-up are based on different PEMFC models. The modeling work of PEMFC focuses on modeling complex physical phenomena such as water transport in PEMFC, ice formation in the cathodic catalytic layer, electrochemical reactions, PEMFC heat exchanges, and several other phenomena. The interaction between these different physical domains forces researchers to rely on different hypotheses depending on the use of the model. These models allow to simulate the non-linear behavior of the PEMFC and the dynamic evolution of these parameters throughout the start-up but do not take into account the degradation of the PEMFC which is a difficult factor to model and which considerably influences the performances of the PEMFC. The variety of proposed models and the different used hypotheses influence the simulation results of constant voltage or constant current cold start presented in the literature. Consequently, a comparison study between the different cold start modes is presented based on experimental studies. The rest of the paper is organized into 3 sections. The experimental system is presented in section 2. Experimental results are discussed in sections 3. Finally, the conclusion is presented in section 4.

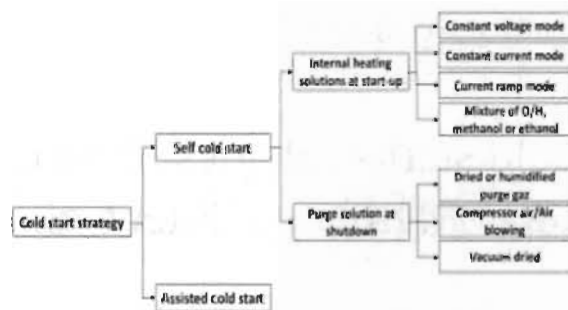


Fig. 1. Organizational chart for PEMFC cold start solutions

II. EXPERIMENTAL SYSTEM

The work carried out in this study aims to compare the performance of constant voltage and constant current strategies based on experimental approach. This study allows to identify the best cold start strategy and explore these limitations. In this context, a test bench was developed to compare the two cold start solutions:

Constant current: It consists in fixing PEMFC current and consequently a variation of PEMFC voltage according to its polarization curve, which favors heat production inside the stack.

Constant voltage: It consists in fixing the PEMFC voltage and consequently a drastic increase in PEMFC current density, which promotes the production of heat in the stack.

A. Experimental setup

The test bench comprises a thirty-six-cell air-breathing PEMFC manufactured by the company Horizon (Table I). The pressure of the PEMFC on the anode side is set at 1.5 bar. On the cathode side, the pressure is equal to the atmospheric pressure (1 bar). The PEMFC includes 2 fans to supply the PEMFC with oxygen and to cool down the stack in case of overheating. Moreover, PEMFC is equipped with a purge valve to purge residual water every 10 s for 10 ms throughout the stack operation. As shown in fig. 2, the PEMFC is connected to a National Instrument CompactRIO through its controller. The NI CompactRIO 9022 programmable controller allows PEMFC auxiliaries control (fan speed, purge valve, hydrogen valve) and PEMFC data acquisition (current, voltage, temperature, hydrogen flow). The NI programmable controller is configurable through a LABVIEW interface. The test bench is also equipped with a programmable load manufactured by BK Precision to configure the PEMFC in constant current or constant voltage mode. The tested PEMFC is stored in a cold room to simulate winter conditions (Fig 2).

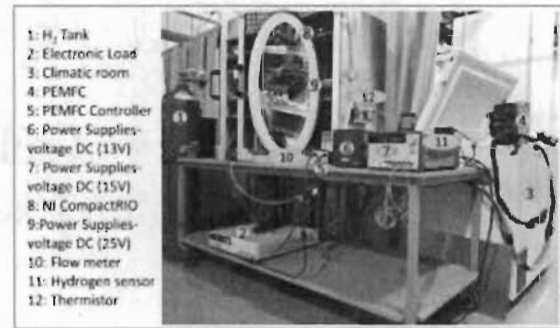


Fig. 2. Schematic of the experimental system

TABLE I. FUEL CELL PROPERTIES

Number of Cells	36
Membrane active area	54 cm ²
Rated Power	500 W
Reactants	Hydrogen and Air
Ambient Temperature	5 – 30 °C (41 – 86 F)
Hydrogen Pressure	0.45 - 0.55 Bar
Humidification	Self-humidified
Cooling	Air (integrated cooling fan)
Efficiency of System	40% at 14 V
Low Voltage Protection	12 V

B. Cold start experiments

The experimental process to compare constant voltage and constant current strategies involve 3 main steps: purging, cooling down, and start-up.

1. The purge procedure is essential because a dried membrane can soak up produced water during cold start and thus decelerates ice formation in the cathode catalyst layer. The purge procedure implies activating the purge valve for 10 s during PEMFC shutdown.
2. Upon the purge step is completed, the PEMFC is cooled for 4 hours until the desired temperature.
3. Once the cooling step is finished, constant voltage or constant current mode is activated to warm up the PEMFC. For the choice of the voltage value for constant voltage mode and the current value for constant current mode, it is difficult to rely on the

values presented in the literature since they depend strongly on the PEMFC parameters. For constant voltage mode, cell voltage is set to 0.38 V (voltage corresponding to the rated power according to the PEMFC datasheet). For the constant current mode, the PEMFC polarization curve is plotted at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to choose the current density corresponding to the cell voltage selected for the constant voltage mode (222 mA cm^{-2}). At start-up, both solutions produce the same power density $0.38\text{ V} * 222\text{ mA cm}^{-2}$. The constant current and constant voltage modes are compared under the same conditions so that the purge procedure, the PEMFC initial power and the initial heat ratio remain identical for both solutions. On this basis, all initial conditions such as initial current density (222 mA cm^{-2}), initial cell voltage (0.38 V), initial temperature ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), hydrogen pressure (1.55 bar), fan speed (33% of its maximum velocity) and purge time (10 s) are identical for both solutions. The PEMFC cold start parameters such as hydrogen pressure, fan speed and purge time are chosen after a parametric study to identify the best PEMFC cold start conditions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In this section, the developed test bench is used to investigate the cold start performances of constant voltage and constant current strategies from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. 3 and 4 provide the evolution of PEMFC current density, cell voltage and PEMFC temperature for a cold start with constant voltage and constant current modes from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Initially, the membrane is dry, and its ohmic resistance is high. During constant voltage cold start, the current density depends strongly on the hydration of the membrane [18]. In the first stage (between 0 and 20 s), the current density is low, and the water produced by the chemical reaction promotes membrane hydration. In the second stage (between 20 and 70 s), the membrane hydration allows to reduce its ohmic resistance and consequently the current density increases. Fig. 4 shows that the produced heat at this stage makes an increase in the PEMFC temperature. In the third stage (between 70 and 140 s), the increased temperature facilitates water transport between the cathode catalytic layer and membrane, which improves considerably membrane hydration and favors the current density increase (Fig. 4).

For constant current cold start, since the density of the current is constant, the membrane hydration does not interfere during cold start-up. The evolution of the PEMFC temperature during constant current start is explained in (1). The temperature augments slowly because of the decreasing of the heat flux (Q_{th}) caused by the increase of the cell voltage (Fig. 4).

$$Q_{th} = [(AH/2F) - V_{PEMFC}] I_{PEMFC} \quad (1)$$

Where AH , F , V_{PEMFC} and I_{PEMFC} have been respectively defined as the Enthalpy of the reaction, Faraday constant, PEMFC voltage and PEMFC current.

Fig. 4 shows the evolution of PEMFC temperature for the two strategies. In the one hand, the PEMFC heating time is extended by the low current density for constant current mode. On the other hand, the constant voltage mode shows a rapid increase in PEMFC temperature due to its high current density. Table II provides a comparison between the two strategies in terms of energy consumption. The constant voltage mode provides a higher power than constant current mode over a short period. Consequently, the energy requirements of the constant voltage mode (481.56 J cm^{-2}) are lower than those of the constant current mode (873.36 J cm^{-2}). To conclude, constant voltage mode is more advantageous than constant current mode regarding the heating time and energy consumption.

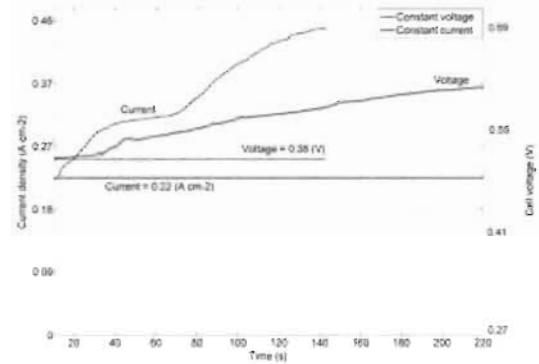


Fig. 3. Evolution of PEMFC current density and cell voltage during constant current and constant voltage start-up

TABLE II COLD START PERFORMANCES OF CONSTANT VOLTAGE AND CONSTANT CURRENT MODES

	Heating time	Energy requirements
Constant voltage mode	102 s	481.56 J cm^{-2}
Constant current mode	220 s	873.36 J cm^{-2}

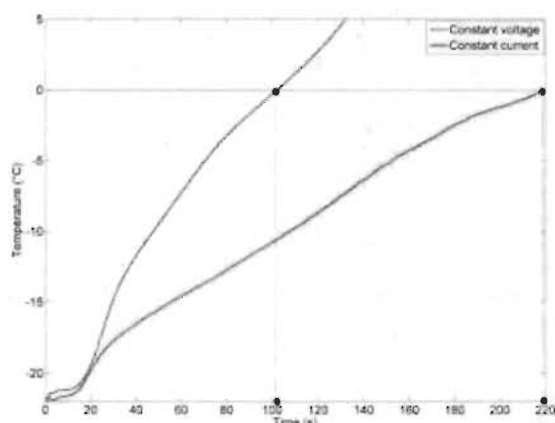


Fig. 4. Evolution of PEMFC temperature during constant current and constant voltage start-up

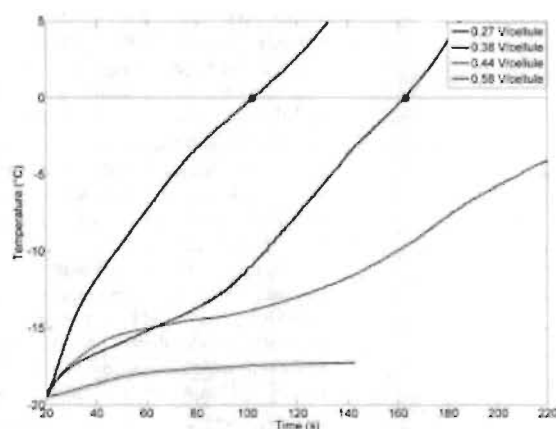


Fig. 6. Evolution of PEMFC temperature during constant voltage start-up with different cell voltage

In the following, the impact of the cell voltage value on the constant voltage mode performance is studied. Fig. 5 and 6 show the evolution of the current density and PEMFC temperature for different cell voltages. It is clear that the cell voltage greatly affects the current density and PEMFC temperature evolution. A higher cell voltage decreases the current density which increases the heating time of the PEMFC. It is evident that by lowering the cold start voltage, the PEMFC current density increases and consequently the cold start performances improve, but it is important to notice that there is a limiting voltage below which, the PEMFC performances deteriorate.

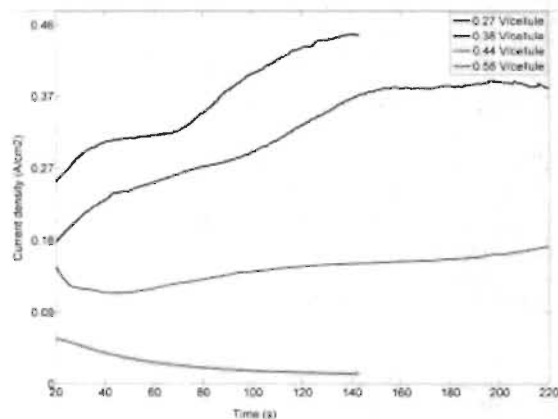


Fig. 5. Evolution of PEMFC current density during constant voltage start-up with different cell voltage

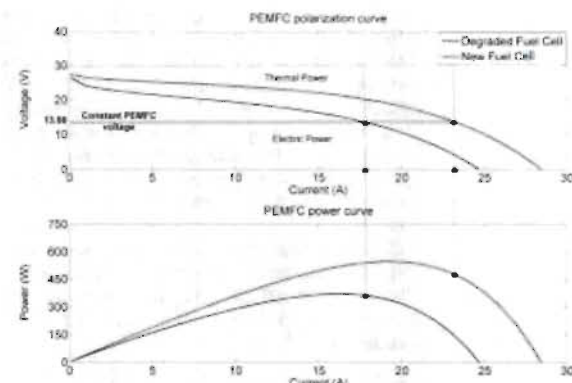


Fig. 7. Polarization curve and corresponded power curve of degraded and new PEMFC

IV. CONCLUSION

This study allows to conclude that low current density for constant current start-up extends the PEMFC heating time, which makes this solution less interesting for cold start of PEMFC vehicle. On the other hand, constant voltage mode furnishes high current density and consequently higher heat than constant current mode. In this context, experimental results show that constant voltage strategy is more advantageous than the constant current strategy regarding the heating time and energy consumption. It is shown that constant voltage mode is more suited to the PEMFC cold start problem, but this solution has several disadvantages. The constant voltage mode is efficient in terms of energy requirements but has a long heating time (about 103 s for a cell voltage of 0.38 V/cell). Constant voltage mode requires constant cell voltage during cold start procedure. The required voltage necessitates many tests to be identified and depends on the PEMFC state and parameters. In addition, constant voltage mode presents a problem of repeatability, so that the same cold start performances (heating time and energy consumption) are not always obtained. This problem of repeatability is related to the fact that this mode of operation does not adapt to the variation of the PEMFC state (degradation, membrane humidity, temperature). Based on these conclusions, it is essential to develop a real-time adaptive cold start strategy that copes with fuel cell parameters variations during cold start and keeps the current density at high levels, which improves PEMFC performance by membrane hydration and temperature increment.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by the Bureau de l'efficacité et de l'innovation énergétique, Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec and in part by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

REFERENCES

- [1] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, and F. Xiong, "Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 18369-18378, 10/31/2014.
- [2] K. Han, B. K. Hong, S. H. Kim, B. K. Ahn, and T. W. Lim, "Influence of anisotropic bending stiffness of gas diffusion layers on the degradation behavior of polymer electrolyte membrane fuel cells under freezing conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12452-12464, 9/1/2011.
- [3] J. Hou, B. Yi, H. Yu, L. Hao, W. Song, Y. Fu, et al., "Investigation of residual water effects on PEM fuel cell after cold start," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4503-4509, 12/1/2007.
- [4] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, and M. Zedda, "Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 407-415, 8/18/2005.
- [5] Z. Wan, H. Chang, S. Shu, Y. Wang, and H. Tang, "A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells," *Energies*, vol. 7, pp. 3179-3203, 2014.
- [6] S. He and M. M. Mench, "One-dimensional transient model for frost heave in polymer electrolyte fuel cells I. Physical model," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, pp. A1724-A1731, 2006.
- [7] P. Pei and H. Chen, "Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review," *Applied Energy*, vol. 125, pp. 60-75, 2014.
- [8] J. St-Pierre, J. Roberts, K. Colbow, S. Campbell, and A. Nelson, "PEMFC operational and design strategies for sub-zero environments," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 8, pp. 163-176, 2005.
- [9] L. Jia, Z. Tan, M. Kang, and Z. Zhang, "Experimental investigation on dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cells at subzero temperatures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 11120-11127, 7/15/2014.
- [10] R. Lin, Y. Weng, Y. Li, X. Lin, S. Xu, and J. Ma, "Internal behavior of segmented fuel cell during cold start," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 16025-16035, 9/23/2014.
- [11] F. Jiang, C. Y. Wang, and K. S. Chen, "Current ramping: A strategy for rapid start-up of PEMFCs from subfreezing environment," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, pp. B342-B347, 2010.
- [12] A. A. Amamou, S. Kelouwani, L. Boulon, and K. Aghossou, "135A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *IEEE Access*, vol. 4, pp. 4989-5002, 2016.
- [13] Y. Hishinuma, T. Chikahisa, F. Kagami, and T. Ogawa, "The design and performance of a PEFC at a temperature below freezing," *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*, vol. 47, pp. 235-241, 2004.
- [14] Q. Guo, Y. Luo, and K. Jian, "Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 1004-1015, 2013.
- [15] F. Jiang and C.-Y. Wang, "Potentiostatic start-up of PEMFCs from subzero temperatures," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, pp. B743-B751, 2008 2008.
- [16] R. K. Ahluwalia and X. Wang, "Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 502-512, 11/8/2006.
- [17] K. Jiao, I. E. Alaeifour, G. Karimi, and X. Li, "Cold start characteristics of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 11832-11845, 9/1/2011.
- [18] J. Ko and H. Ju, "Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells," *Applied Energy*, vol. 94, pp. 364-374, 2012.

Demande de brevet effectuée par la société de valorisation universitaire du Québec :
ALIGO

**UQTR-040 REAL TIME ADAPTIVE EFFICIENT COLD START
METHOD FOR PEMFC FUEL CELLS**

Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR)

ALIGO
INNOVATION

BACKGROUND

The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is widely regarded as a potential power source for mobile and portable applications owing to its noteworthy features of high efficiency, quick response and zero emission. PEMFCs have reached the commercialization stage due to an impressive worldwide R&D effort. However, further improvements are needed to overcome barriers related to durability, costs, and cold starts. Among these barriers, the cold start is of critical importance for optimal PEMFC performance and durability. The water produced at the cathode through the electrochemical reaction could freeze and lead to ice formation under subfreezing temperatures. The formed ice can prevent the migration of oxygen, increase membrane resistance and decrease the cathodic oxidation reaction. These phenomena cause a significant voltage drop resulting in cold start failure.

TECHNOLOGY

The current invention is based on an adaptive cold start strategy focused on reducing energy requirements and optimizing start-up time by reducing the degradation of the PEMFC. It avoids adding external heating devices by using heat released by the exothermic reaction to warm up the PEMFC. The proposed strategy controls the PEMFC parameters in real time in order to maximize heat flux in the stack depending on the state of the PEMFC. In addition, this strategy avoids complex modeling of PEMFCs and provides a cold start solution adaptable to the state of the PEMFC.

COMPETITIVE ADVANTAGES

- The adaptive cold start strategy is simple to implement in a real and commercial PEMFC system and requires minimal user intervention, which minimizes manipulation and parameterization errors.

- The adaptive cold start strategy adapts to the variation of PEMFC degradation. Whether it is a new PEMFC or a degraded one, the strategy automatically changes its parameters to ensure a fast and successful cold start.
- The adaptive cold start strategy greatly reduces the cold start-up time and the energy requirements. **On our tested fuel cell, conventional methods result in a start-up time of about 45s. This invention allows starting the PEMFC in less than 15s.**
- The current start-up techniques are based on a fixed, pre-calculated set of rules. This invention modifies these rules according to measurements carried out on the PEMFC system in real time. It adapts to the cold start conditions (ambient temperature, air humidity, PEMFC degradation, etc).

APPLICATIONS

The invention can be used on vehicular or stationary applications.

TECHNOLOGY DEVELOPMENTAL STAGE

The adaptive cold start strategy was developed and validated experimentally at -20°C on a 500W fuel cell. It is perfectly functional: **until now, 100% of start-ups at -20°C have been successful.** The upcoming work will focus on the portability of the strategy on other fuel cell models (different technologies and different power) and the impact of the strategy on the lifetime of the fuel cell (aging study).

BUSINESS OPPORTUNITY

Technology licensing

FOR INFORMATION PLEASE CONTACT:

Duc LeVan
 Senior Director – Business Development
 Phone: 514-840-1226 # 3003
 E-mail: dlevan@aligo.ca

Articles publiés dans le cadre d'une collaboration

- [144] M. Kandidayeni, A. Macias, A. A. Amamou, L. Boulon, S. Kelouwani, and H. Chaoui, "Overview of Fuel Cell Parameters Estimation for Energy Management Purposes " *Journal of power sources*.

Contribution :

- Développement de l'algorithme d'identification récursive " Recursive least squares filter " RLS
- Développement du banc d'essai (Hardware + Software)

- [145] M. Kandidayeni, A. Macias, A. A. Amamou, L. Boulon, and S. Kelouwani, "Energy Management Based Comparative Analysis of Online Identification Algorithms in a Fuel Cell System."

Contribution :

- Développement de l'algorithme d'identification récursive " Recursive least squares filter " RLS
- Développement du banc d'essai (Hardware + Software)

Annexe C – Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible peuvent varier de minuscules appareils produisant seulement quelques watts d'électricité, jusqu'à de grandes centrales produisant des mégawatts. Toutes les piles à combustible sont basées sur une conception centrale utilisant deux électrodes séparées par un électrolyte solide ou liquide qui transporte des particules chargées électriquement entre eux. Un catalyseur est souvent utilisé pour accélérer les réactions au niveau des électrodes.

Les types de piles à combustible sont généralement classés en fonction de la nature de l'électrolyte qu'ils utilisent. Chaque type nécessite des matériaux et des combustibles particuliers et convient à différentes applications. L'énergie fournie par les différents types de piles dans les différentes applications est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau C.1 Mégawatts expédiées dans le monde entier par type de pile [3]

Megawatts	2011	2012	2013	2014	2015	2016
PEMFC	49.2	68.3	68.0	72.7	151.8	311.2
DMFC	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
AFC	0.1	0.0	0.3	0.0	0.2	0.0
PAFC	4.6	9.2	7.9	3.8	24.0	46.6
MCFC	44.5	62.0	91.9	70.5	68.6	66.9
SOFC	10.6	26.9	47.0	38.2	53.3	53.7
Total	109.4	166.7	215.3	185.4	298.1	478.6

La PEMFC est la technologie la plus utilisée pendant les 6 dernières années. Les PEMFCs sont commercialisées en deux architectures (PEMFC à cathode ouverte et à cathode fermée). La PEMFC est considérée comme une pile à combustible à basse température de fonctionnement ($40^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$). Il existe une variante de la PEMFC qui fonctionne à des températures élevées. Elle est connue sous le nom de : **PEMFC à haute température (PEMFC HT)**.

En changeant l'électrolyte d'un système à base d'acide à un système à base d'acide minéral, les PEMFCs HT peuvent fonctionner jusqu'à 200°C [3]. Ceci surmonte certaines des limitations actuelles en ce qui concerne la pureté du carburant avec les PEMFCs HT, capables de traiter le reformat contenant de petites quantités de monoxyde de carbone (CO) [3]. La production de ce type de pile peut également être simplifiée grâce à l'élimination de l'humidificateur.

Les PEMFCs HT ne sont pas supérieures aux PEMFCs conventionnelles ; les deux technologies trouvent des créneaux dans lesquels leurs avantages sont préférables. Le tableau ci-dessous résume les différences entre les deux variantes de PEMFC.

Tableau C.2 Comparaison entre la PEMFC basse et haute température [7]

	PEMFC basse température	PEMFC haute température
Température d'opération	$80-100^{\circ}\text{C}$	$200^{\circ}\text{C} <$
Électrolyte	À base d'eau	À base d'acide minéral
Tolérance au monoxyde de carbone	< 50 particules par million	$1 - 5\%$ par volume
Tolérance aux impuretés	Basse	Haute
Densité de puissance	Haute	Basse
Gestion d'eau	Complexe	Non

Annexe D : Représentation Énergétique Macroscopique

La Représentation Énergétique Macroscopique (REM) est un outil de représentation des systèmes multi-physiques. Ce formalisme représente un système multi-physique par des sous-systèmes échangeant deux informations : l'effort ' e ' (ou variable potentielle) et le flux ' f ' (ou variable cinétique). Ces deux variables sont appelées variables de puissance généralisées [164].


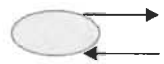
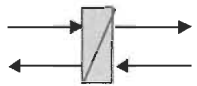
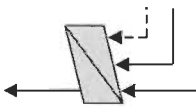
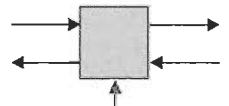

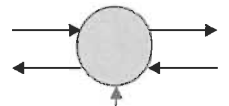
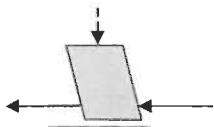
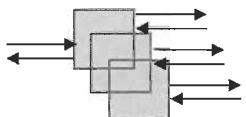
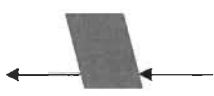
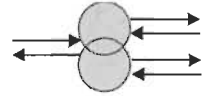
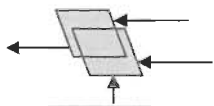
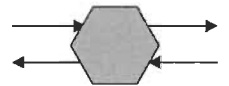
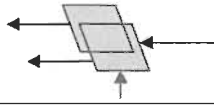
Les sous-systèmes sont présentés par quatre types d'éléments [164] :

- (i) Les éléments sources : La sortie de l'élément produit une action sur le système qui transmet sa réaction à l'entrée de l'élément.
- (ii) Les éléments de conversion : Ils permettent la conversion d'énergie dans un même domaine énergétique ou entre deux. Les conversions sont souvent assurées sans accumulation d'énergie ni pertes.
- (iii) Les éléments d'accumulation : Ils accumulent de l'énergie et sont donc particulièrement soumis à la notion de causalité.
- (iv) Les éléments de couplage : Ils permettent la distribution de l'énergie dans un même domaine énergétique ou entre deux domaines. La distribution est souvent assurée sans accumulation d'énergie ni pertes.

Chaque type d'éléments peut appartenir à n'importe quel domaine physique (électrique, thermique, mécanique, etc) (Tableau D.1). L'avantage de l'utilisation de la REM réside dans la Structure Maximale de Commande (SMC). La SMC consiste à inverser les blocs de la REM afin de concevoir une conception systématique d'une architecture de commande [164]. Pour une chaîne d'élément donnée, le modèle contenu dans chaque bloc est directement inversé pas

à pas de manière à remonter jusqu'à une entrée de contrôle. Par contre, les blocs de type accumulation d'énergie présentent un problème lors d'inversion du bloc. Par conséquent, des correcteurs sont utilisés pour inverser ce type de blocs [165].

Tableau D.1 Les blocs de la Représentation Énergétique Macroscopique [166]

Bloc	Description	Bloc	Description
	variables d'action et de réaction		Source d'énergie (Terminale du système)
	Accumulation d'énergie (stockage d'énergie)		Inversion indirecte (Contrôle en boucle fermée)
	Convertisseur Mono-physique (Conversion d'énergie)		Inversion directe (Contrôle en boucle ouverte)
	Convertisseur Multi-physique (Conversion d'énergie)		Inversion directe en utilisant un rejet de perturbation
	Couplage Mono-physique (Distribution d'énergie)		Stratégie (Gestion de l'énergie)
	Couplage Multi-physique (Distribution d'énergie)		Inversion d'accouplement (pondération)
	Estimateur		Inversion d'accouplement (Distribution)

Cette brève explication de la REM devrait donner au lecteur les quelques connaissances nécessaires à une bonne compréhension des travaux présentés dans la section 3.1.

D.1 Représentation du système par la REM

La REM n'est pas totalement aboutie notamment dans les domaines de la thermique, de la thermodynamique ou de l'électrochimie [164]. Afin d'adapter la REM au domaine de la thermique, un flux d'entropie a été introduit dans le modèle analytique. Commençant par présenter le modèle analytique sans le flux d'entropie.

Partie électrique

Batterie

$$V = Voc - r i \quad (D.1)$$

Avec r , Voc et i sont respectivement la résistance interne de la batterie, la tension en circuit ouvert et le courant délivré par la pile.

Élément chauffant

$$P_{he} = R i^2 \quad (D.2)$$

Avec P_{he} et R sont respectivement, la puissance thermique de l'élément chauffant et la résistance de l'élément chauffant.

Partie thermique

$$\begin{cases} T_w = T_{w0} + \frac{1}{m_w C_w} \int (P_{he} - \dot{Q}_w) T_w dt \\ T_{fc} = T_{fc0} + \frac{1}{m_{fc} C_{fc}} \int (\dot{Q}_{w2} - \dot{Q}_{amb}) T_{fc} dt \end{cases} \quad (D.3)$$

Avec m_{fc} , C_{fc} , T_{fc} , \dot{Q}_w , m_w , C_w , T_w , \dot{Q}_{he} et \dot{Q}_{amb} sont respectivement la masse de la pile, la chaleur spécifique moyenne de la pile, la température moyenne de la pile, le taux de transfert de chaleur entre la pile et le fluide caloporteur, la masse du fluide caloporteur, la chaleur

spécifique du fluide caloporteur, la température moyenne du fluide caloporteur, la puissance électrique délivrée par l'élément chauffant et le taux de transfert de chaleur entre la pile à combustible et l'environnement.

La quantité de chaleur \dot{Q}_w transférée à la pile

$$\dot{Q}_w = K_w (T_w - T_{fc}) \quad (D.4)$$

Le taux de transfert de chaleur entre la PEMFC et l'environnement

$$\dot{Q}_{amb} = h_{nc} S_{nc} (T_{fc} - T_{amb}) \quad (D.5)$$

Avec h_{nc} , S_{nc} , T_{amb} sont respectivement le coefficient d'échange thermique par convection, la surface d'échange ou surface extérieure de la pile à combustible et la température ambiante.

D.2 Adaptation du modèle analytique à la REM

Il est important de doter le formalisme d'une extension dans le domaine des transferts de chaleur afin d'autoriser l'implantation de boucles de régulation de la température. Dans cette partie, nous allons adapter le modèle analytique thermique à la REM. La présentation des équations analytiques (D.1-D.5) exige deux conditions :

- Le produit de la variable d'action par la variable de réaction doit être équivalent à une puissance
- Les puissances des deux côtés de chaque bloc doivent être égales

Les équations du modèle analytique ne satisfont pas ces deux conditions. Par conséquent, on a fait appel à la notion de flux d'entropie $\underline{\Delta S}q$ qui est une variable de flux associée à la température et se définit comme suit [164]:

$$\dot{Q} = T \underline{\Delta S}q \quad (D.6)$$

Cette nouvelle variable est cohérente avec la REM. La deuxième variable sera la température puisqu'elle est la seule grandeur mesurable dans le domaine de la thermique et le produit des deux variables est uniforme à une puissance. En appliquant le principe de flux d'entropie, les équations (D.1-D.5) seront présentées comme suit.

$$V = Voc - r i \quad (D.7)$$

$$P_{he} = R i^2 \quad (D.8)$$

$$\Delta S_{he} = \frac{Ri_{ch}^2}{T_w} \quad (D.9)$$

$$\begin{cases} T_w = T_{w0} + \frac{1}{m_w C_w} \int (\Delta S_{he} - \Delta S_w) T_w dt \\ T_{fc} = T_{fc0} + \frac{1}{m_{fc} C_{fc}} \int (\Delta S_{w2} - \Delta S_{amb}) T_{fc} dt \end{cases} \quad (D.10)$$

$$\Delta S_{amb} = \frac{h_{nc} S_{nc}}{T_{fc}} (T_{fc} - T_{amb}) \quad (D.11)$$

En deuxième lieu, on s'intéresse au problème de puissances en amont et en aval de l'élément qui doivent être égales. La température du fluide et de la pile sont à priori inégales, donc pour avoir l'égalité de deux côtés de l'élément REM, les deux flux d'entropie ne peuvent pas être égaux [119]. Afin de résoudre ce problème, on définit deux variables ΔS_w et ΔS_{w2} permettant d'obtenir l'égalité de puissance de deux côtés de l'élément

$$\begin{cases} \Delta S_w = \frac{K_w}{T_w} (T_w - T_{fc}) \\ \Delta S_{w2} = \frac{K_w}{T_{fc}} (T_w - T_{fc}) \end{cases} \quad (D.12)$$

L'interconnexion des éléments précédemment présentés conduit à une REM globale du système de gestion thermique de la PAC. Le modèle présenté ci-dessous montre que nous ne

possédons pas de moyen d'action direct sur la température de la PAC. Les seules entées de réglage dans le système sont le courant délivré par la batterie et le débit massique du fluide caloporteur.

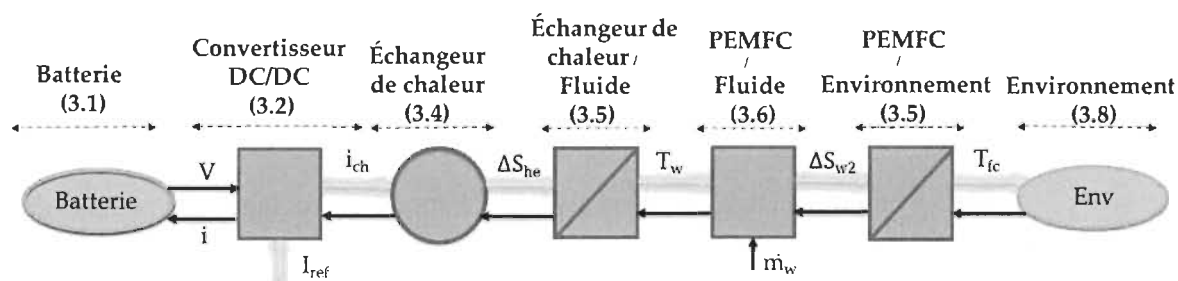


Figure D.1 REM du système complet

Ce modèle met en évidence les propriétés énergétiques du système. De plus, la commande par inversion peut être systématiquement déduite en utilisant certaines règles d'inversion.

D.3 Commande du système de gestion thermique de la PAC

Dans la suite, nous cherchons à contrôler une variable donnée en fonction d'une consigne supposée connue. Afin de contrôler la température de la PAC, on agit sur l'une des entrées de réglage du système. Nous rappelons que l'application de la méthodologie de la commande par inversion se décompose en trois étapes [8] :

- Une formalisation du problème appuyée sur la REM du système.
- La déduction de chemins de réglage et de commande.
- La Structure Maximale de Commande.

1ere étape :

Le modèle REM présenté précédemment nous montre les variables de réglage du système utilisables par la partie commande. Notre modèle présente deux entrées de réglage, le débit

du fluide considéré constant et le courant délivré par les batteries. Ainsi, nous disposons de deux variables de réglage et nous pouvons donc contrôler deux grandeurs physiques.

Dans notre travail, nous cherchons à contrôler la température de la pile en fonction d'une consigne supposée connue.

2eme étape :

Cette étape consiste à identifier le chemin de réglage permettant de contrôler la température de la pile (T_{PAC}) en passant par l'entrée de réglage identifiée. La REM du système indique que pour contrôler T_{PAC} , il faut suivre le chemin suivant :

$$I \longrightarrow \Delta She \longrightarrow T_w \longrightarrow \Delta Sw_2 \longrightarrow T_{fc}$$

Au final, la température de la pile sera contrôlée en agissant sur le courant délivré par les batteries en entrée ce qui revient à agir sur la puissance de l'élément chauffant.

3eme étape :

Cette étape consiste à inverser chaque bloc du modèle REM afin de développer la structure maximale de commande. Les blocs des convertisseurs sont inversés directement, par contre on a eu recours aux correcteurs pour les éléments d'accumulation d'énergie (Figure D.2).

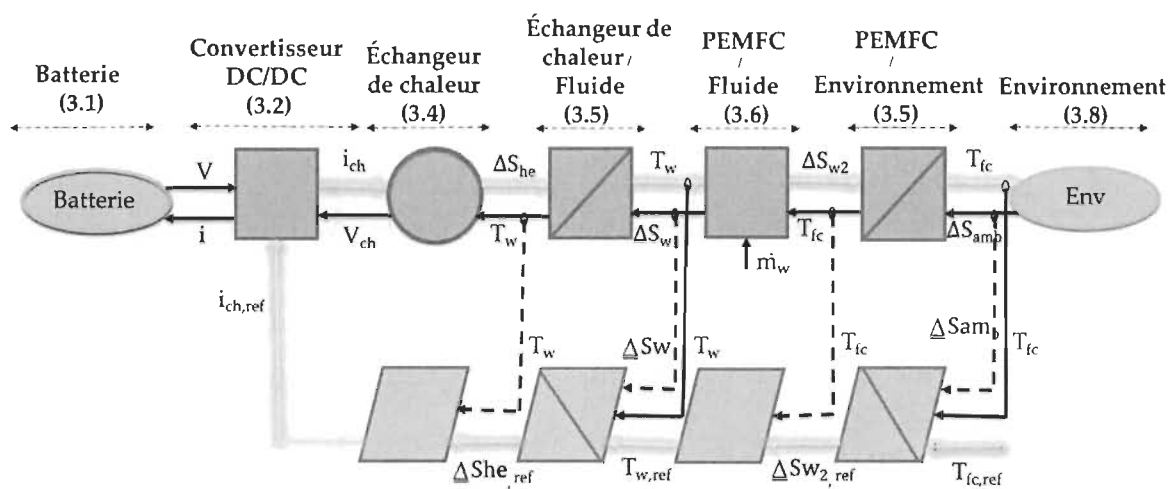


Figure D.2 Structure maximale de commande du système de gestion thermique de la PEMFC

Annexe E : Procédure expérimentale de l'étude électrothermique

L'objectif spécifique des études expérimentales est l'auto-démarrage de la PEMFC en utilisant la chaleur générée par la réaction chimique pour augmenter sa température interne.

En essayant d'atteindre cet objectif, on va répondre à ces questions :

- Quelle est la vitesse des ventilateurs idéale pour démarrer la PEMFC à basse température (-20 °C)
- Quelle est l'influence de purge sur le temps de chauffage
- Quelle est l'influence de pression de l'anode sur le temps de chauffage
- Quelle est l'influence du micro court-circuit sur le temps de chauffage

E.1 Banc d'essai

Le banc d'essai, développé pour répondre aux questions précédemment présentées, est composé principalement de :

- Une PEMFC atmosphérique, Horizo, P_{\max} : 500W.
- Une charge programmable BK PRECISION 8500, P_{\max} : 1200 W.
- Un contrôleur propre à la pile utilisée
- Diode (entre la pile et la charge programmable)
- Une source 13V pour alimenter le contrôleur
- Un débit mètre pour afficher le débit d'Hydrogène
- Une source 24V pour alimenter le débit mètre
- Une source d'Hydrogène

- Un ordinateur avec le logiciel Labview 2015
- Un manomètre pour mesurer la pression d'Hydrogène
- NI compactRIO (Le contrôleur CompactRIO intègre un processeur et un FPGA reconfigurable. À travers une communication réseau avec l'ordinateur, le CompactRIO permet l'enregistrement de données et le contrôle/commande de la pile à combustible)
- Une chambre froide

La pile en question est présentée par la Figure E.1.



Figure E.1 La PEMFC utilisée dans le banc d'essai

Le banc d'essai est présenté par la figure E.2.

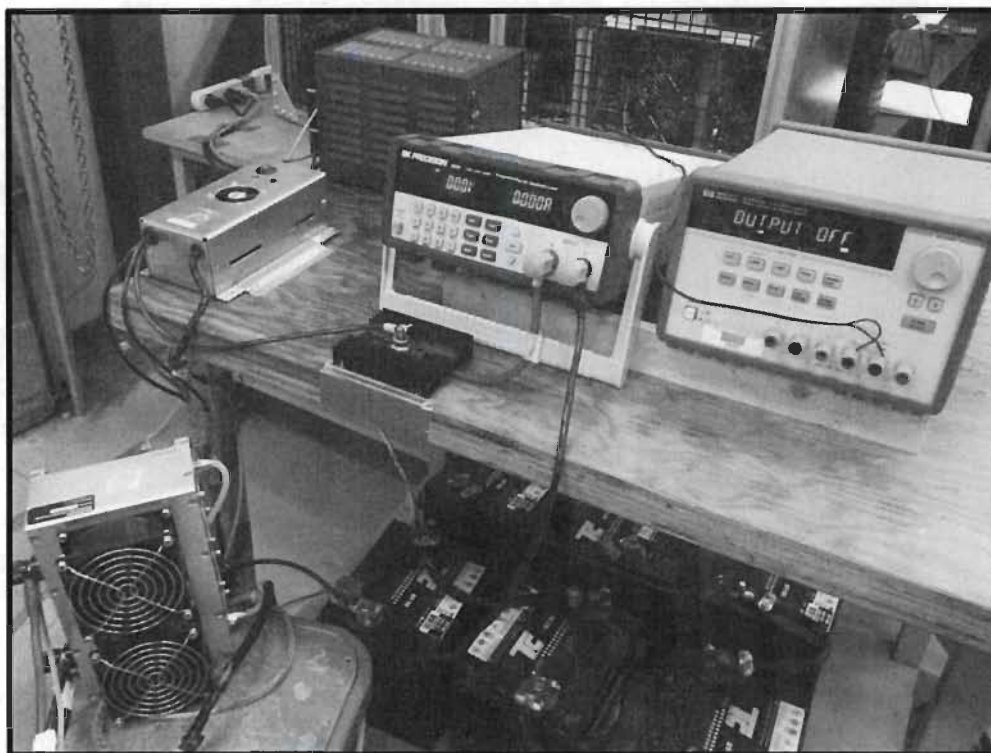


Figure E.2 Banc d'essai

E.2 Procédure expérimentale

Quatre grandeurs seront surveillées lors de cette procédure :

- La température de la pile
- La tension de la pile
- Le courant délivré par la pile
- Le débit d'hydrogène

Cinq paramètres seront contrôlés lors de cette procédure :

- La tension de la pile
- La vitesse des ventilateurs
- La purge

- La pression de l'anode
- Le court-circuit

Quelques hypothèses sont considérées pour cette procédure expérimentale :

- On a supposé que le réservoir d'hydrogène est placé à basse température. En réalité, le réservoir d'hydrogène est placé à 20 °C. Par contre, l'hydrogène fourni à la pile passera dans un tuyau de 7 mètres à une température de -20 °C afin de le refroidir
- La pile sera humidifiée par la réaction catalytique et l'humidité de l'air ce qui diminue la résistance de la membrane
- La température de la pile est uniforme
- Le courant délivré par la pile est uniforme sur toute la surface de la membrane

Pour chaque test, la procédure expérimentale consiste en quatre étapes :

Procédure de fonctionnement :

Afin d'avoir les mêmes conditions de fonctionnement pour tous les tests de démarrage à froid, on commence par mettre en marche la pile à une température de 20 °C et un courant de 10 A pendant 15 minutes. Au cours du fonctionnement, la pile est purgée pendant 0.1 s chaque 10 s.

Procédure de conditionnement :

À l'arrêt, la pile est placée dans une chambre froide afin d'émuler les conditions hivernales. La température de la chambre froide est fixée à -20 °C pour tous les tests. La pile est placée dans la chambre froide pendant 8 h. Le temps de conditionnement de 8 h est déterminé expérimentalement. Il correspond au temps nécessaire pour la stabilisation de la température de la PEMFC à -20 °C.

Procédure de purge :

Au début de la procédure de conditionnement, la pile est encore chaude et l'eau produite est en état gazeux. Quand la pile refroidit et l'eau se transforme à l'état liquide (vers 5 °C), une procédure de purge est déclenchée. Une valve de purge est utilisée pour évacuer l'eau pendant 90 s (Figure E.3). La période de purge est choisie en se basant sur la littérature [63, 65]

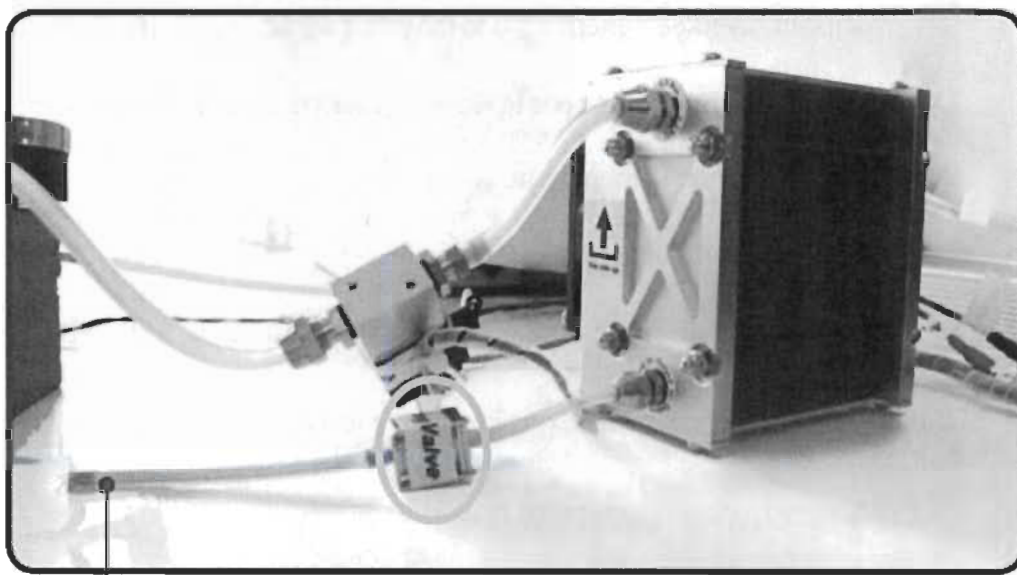


Figure E.3 La valve de purge

Procédure de démarrage :

Pour le démarrage à froid, la tension de la pile est fixée à 14.2 V. Le courant délivré par la pile réagit dépendamment de l'état de la pile et de ces paramètres de fonctionnement. Au cours du démarrage, la pile est purgée pendant 0.1 s chaque 10 s. Pour chaque test, les données de la pile sont sauvegardées.

Annexe F : Étude expérimentale pour identifier la meilleure durée de purge

La procédure expérimentale consiste en quatre étapes :

- Procédure de fonctionnement
- Procédure de conditionnement
- Procédure de purge
- Procédure de démarrage

La procédure expérimentale est semblable à celle de l'annexe E. La seule différence est la durée de purge à l'arrêt qui varie de 90 à 120 s. Concernant les autres paramètres de démarrage à froid, ils sont fixes pour tous les tests (Tableau F.1).

Tableau F.1 Les paramètres de l'étude expérimentale

Vitesse des ventilateurs	35% de V_{\max}
Pression d'hydrogène	0.6 bar
Tension de la pile	14.2 V
Court-circuit	Désactivé
Température de purge	5 °C

Les résultats de l'étude expérimentale pour identifier la meilleure durée de purge sont présentés dans le Tableau F.2.

Tableau F.2 Performance de démarrage à froid avec différentes durées de purge

Durée de purge	Temps de chauffage	Énergie consommée
90 s	114.85 s	193.12 J.cm ⁻²
100 s	114.38 s	222.74 J.cm ⁻²
110 s	116.54 s	260.36 J.cm ⁻²
120 s	115.18 s	279.98 J.cm ⁻²

D'après les résultats du Tableau F.2, la durée de purge de 90 s offre les meilleures performances de démarrage à froid en termes de temps de chauffage et exigences énergétiques.